n° d'enregistrement
au C.N.R.S

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

M. Jean REINHARDT

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

sujet de la thèse: SUR LA DIFFUSION INELASTIQUE D'ELECTRONS DE BASSE ENERGIE (0-50 eV) PAR QUELQUES ATOMES ET MOLECULES.

soutenue le: 4 FEV. 1972 devant la commission d'examen

M.	MAGNAN	Président
Mme.	FAYARD	Examinateurs
MM.	VAN REGEMORTER	
	BARAT	

d'enregistrement
au C.N.R.S

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

M. Jean REINHARDT

pour obtenir

le grade de Docteur Es-Sciences

sujet de la thèse: SUR LA DIFFUSION INELASTIQUE D'ELECTRONS DE BASSE ENERGIE (0-50 eV) PAR QUELQUES ATOMES ET MOLECULES.

soutenue le: devant la commission d'examen

M.	MAGNAN	Président
Mme.	FAYARD	Examinateurs
MM.	VAN REGEMORTER	
	BARAT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

J'adresse l'expression de ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur C. MAGNAN, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, et dont les directives, les conseils et les encouragements m'ont été particulièrement précieux tout au long de cette étude.

Il m'est agréable de préciser que les résultats présentés dans cet ouvrage sont le fruit d'un travail d'équipe : j'exprime toute ma gratitude à MM R.I. HALL, Ph. D., Chargé de Recherche au CNRS, J. MAZEAU et G. JOYEZ, Maître-Assistants à l'Université de Paris VI, qui, tout au long de ce travail m'ont apporté, sur tous les plans, le concours d'une collaboration aussi amicale que compétente.

Je remercie vivement Monsieur M. LEJARDS, Agent technique Principal, dont la compétence technique, l'aptitude au dessin et la gentillesse m'ont été précieuses.

Je remercie également l'équipe de l'atelier pour la réalisation de l'appareillage expérimental.

Enfin je me dois de préciser ici que, sans l'aide financière du CNRS, par l'intermédiaire de la "RCP" N° 183, la réalisation des montages expérimentaux utilisés dans ce travail n'aurait pu se faire.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549217_0001

INTRODUCTION

L'étude de la diffusion d'électrons par des cibles atomiques ou moléculaires a pris, depuis quelques années, un développement considérable. Sur le plan théorique, les progrès réalisés en physique nucléaire et leur adaptation aux problèmes atomiques, ainsi que le développement des ordinateurs, ont permis de mettre au point des méthodes de calcul très raffinées.

Expérimentalement, ce développement est surtout dû à la mise au point de filtres d'électrons permettant d'obtenir des faisceaux très peu dispersés en énergie, à la possibilité de pouvoir opérer dans l'ultra-vide et de pouvoir utiliser des techniques de mesure et de comptage très sensibles.

Dans ce domaine particulièrement vaste, l'étude de la diffusion d'électrons de basse énergie, c'est-à-dire dans le domaine compris entre 0 et 50 eV, est particulièrement intéressante. En effet, si à haute énergie (quelques centaines ou milliers d'eV) les résultats obtenus avec des électrons sont très semblables à ceux obtenus par impact photonique (les règles de sélections optiques restent en général en vigueur), il n'en est plus de même à basse énergie. L'électron incident qui reste alors un temps assez long dans le voisinage de la cible, devient un projectile privilégié puisque, d'une part il est de même nature que les particules gravitant autour du noyau atomique, d'autre part, les effets dûs au fait qu'il possède un spin et une charge, vont pouvoir jouer un rôle fondamental dans cette collision de faible vitesse. Le spin permet l'existence de transitions nécessaires

sitant un changement de multiplicité lorsque l'électron incident et un électron atomique s'échangent au cours de la collision. La charge entraîne une déformation des orbitales de l'atome par effet de polarisation, et l'électron incident, lui-même soumis aux effets qu'il a créés, peut dans certains cas être piégé par l'atome, et s'attacher à la cible pour former un ion négatif temporaire.

Ainsi, les processus les plus caractéristiques des collisions électroniques sont particulièrement observables à basse énergie.

Dans ce travail, essentiellement expérimental, nous nous sommes intéressés à l'excitation électronique et vibrationnelle - dans le cas des molécules-. Le groupe des "électrons lents" du Laboratoire a mis au point deux expériences de collision électrons-cibles gazeuses, complémentaires dans une certaine mesure ; l'une, basée sur une méthode de piégeage, dans un puits de potentiel, des électrons ayant perdu leur énergie à la suite d'une collision inélastique, permet d'observer les spectres d'électrons dont l'énergie résiduelle après une collision inélastique est nulle, ou presque nulle; l'autre permet d'étudier à l'aide de filtres électrostatiques 127°, les sections efficaces différentielles de diffusion élastique ou inélastique d'électrons.
L'objet de ce travail est de présenter et discuter les résultats obtenus à l'aide du premier montage expérimental dont la réalisation et les modes de fonctionnement sont décrits dans le chapitre III.

Le chapitre I est consacré à un rappel des méthodes théoriques utilisées pour rendre compte de la diffusion d'électrons de basse énergie, et surtout à une discussion des principes physiques qui entrent en jeu.

Une revue des techniques expérimentales utilisées dans le domaine des collisions électroniques de basse énergie et permet-

tant de justifier le choix des deux méthodes retenues dans le groupe, est présentée dans le chapitre II.

Les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de la méthode "RPD", sur l'azote, l'oxyde de carbone, l'hydrogène et le deuterium moléculaires et sur l'hélium sont présentés dans le chapitre IV et dans certains cas (CO, He) étayés ou complétés par les premiers résultats obtenus à l'aide des sélecteurs électrostatiques.

CHAPITRE I

RAPPELS DES THEORIES DE LA DIFFUSION D'ELECTRONS DE BASSE ENERGIE PAR DES SYSTEMES ATOMIQUES OU MOLECULAIRES

Deux faits caractéristiques de la diffusion inélastique d'électrons lents par des atomes ou des molécules ressortent des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre IV de ce travail.

- Le processus d'échange, au cours duquel l'électron incident prend la place d'un électron atomique, est prépondérant. De plus, ce processus favorise les transitions optiquement interdites nécessitant un changement de multiplicité par rapport à toutes les autres transitions.

- Dans de nombreux cas, les sections efficaces au voisinage d'un seuil d'excitation sont fortement perturbées par des phénomènes de résonance, au cours desquels l'électron incident s'attache à l'atome (ou à la molécule) - cible pour former un ion négatif temporaire.

Dans ce chapitre, l'approche théorique de ces problèmes, et particulièrement du second, est abordée. De nombreux ouvrages (1) (2) (3) (4) et articles de revue (5) (6) (7) (8) (9) (10) ont exposé en détail les récents progrès théoriques et comparé les résultats obtenus, de telle sorte que notre souci sera d'insister plus sur les aspects physiques de ces phénomènes que sur les formalismes mathématiques. C'est pourquoi, nous nous attacherons presque exclusivement à l'étude de la diffusion d'électrons lents par le système atomique le plus simple, l'atome d'hydrogène, bien que l'étude expérimentale n'en ait pas été faite dans ce travail : l'écriture mathématique en sera simplifiée et les implications physiques des différentes approximations proposées

plus facilement mises en évidence.

A. DIFFUSION INELASTIQUE D'ELECTRONS LENTS PAR DES ATOMES D'HYDROGENE.

1. Introduction.

La diffusion d'électrons de faible énergie par un atome d'hydrogène est un des processus de diffusion les plus simples qu'on puisse rencontrer. Et pourtant, même la description de la diffusion élastique reste théoriquement un problème difficile à résoudre :

Supposons tout d'abord que l'atome cible soit "gelé" de telle sorte qu'il ne subisse aucune perturbation lors de son interaction avec l'électron incident ; l'effet de l'atome sur l'électron incident peut alors être décrit par un centre de force équivalent, ce qui simplifie considérablement le problème. L'interaction entre l'électron et l'atome présente alors un caractère attractif et il se peut que l'électron incident soit capturé sur un niveau d'énergie peu profond, formant ainsi un ion négatif temporaire. Dans ce cas, la diffusion à basse énergie aura un caractère résonnant, et ce simple fait complique considérablement la discussion quantitative du problème. Lorsque l'atome est "dégelé", la polarisation de l'atome par l'électron incident, puis diffusé, pose une nouvelle difficulté. A grande distance électron incident-atome, l'influence de la polarisation peut être décrite par un terme d'interaction de la forme $U = -\frac{\alpha}{r^4}$ où α est la polarisabilité de l'atome; cette expression représente l'interaction entre le point chargé et le dipole induit. Mais, aux faibles distances, un seul coefficient ne pourra décrire les effets de polarisation : il faut alors aborder le problème de la polarisation dynamique.

De plus, l'indiscernabilité entre électrons incident et atomique a un effet prépondérant sur les caractéristiques détaillées du processus de diffusion : la diffusion d'échange, devient indiscernable de la diffusion directe. Mathématiquement cette

indiscernabilité est traduite par les propriétés de symétrie de la fonction d'onde. En tenant compte de ces propriétés, on trouve alors que l'interaction effective entre électron incident et atome cible devient non-locale ; les équations, dont la solution sera la fonction d'onde $F(\vec{r})$ de l'électron diffusé, comporteront, en plus du terme de force centrale UF, un opérateur d'échange $\hat{K}$ de la forme :

$$\hat{K}F = \int K(\vec{r}', \vec{r})\ F(\vec{r}')\ d\vec{r}'$$

Lorsque l'énergie de l'électron incident est suffisamment élevée pour que l'excitation de la cible soit possible, la théorie devient encore plus compliquée : pour traiter un problème de diffusion élastique, il est nécessaire de ne résoudre qu'une seule équation lorsque la polarisation est négligée. Si l'excitation d'un niveau est possible, les calculs correspondants, pour la même approximation, exigent la résolution d'au moins deux équations. Si plusieurs voies de sortie sont possibles, il est nécessaire de considérer un système d'équations encore plus complexe puisque les sections efficaces dans les différentes voies sont indépendantes et que le nombre total de particules doit être conservé.

Les effets de tous ces facteurs sur la diffusion d'électrons par des atomes, leur importance relative et les rapports pouvant exister entre eux n'ont pas été déterminés jusqu'ici de façon satisfaisante; cependant, il est possible de poser les équations tenant compte de tous ces facteurs et représentant formellement la théorie exacte.

2. Développement de la fonction d'onde totale suivant les fonctions atomiques. Système d'équations couplées.

Si nous considérons la fonction d'onde Ψ du système total électron incident-atome cible, celle-ci est fonction des variables de coordonnées et de spins des deux électrons du système dans la mesure où le noyau de l'atome peut être considéré immobile - ce que nous supposerons - la masse de l'électron

étant très petite comparée à celle du proton. Bien que seul le moment cinétique total (nombre quantique J) de tous les électrons soit strictement conservé au cours de la collision, la très faible interaction entre spin et mouvement orbital (nombres quantiques S et L) fait que le moment cinétique orbital et celui de spin, sont en fait aussi constants pour tous les atomes, excepté les plus lourds. Les variables de spin peuvent alors être laissées de côté et il est possible de ne considérer que les variables de coordonnées.

L'équation d'onde du système total électron incident - atome d'hydrogène s'écrit alors sous la forme

$$\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}}\right)\Psi = 0 \qquad (1)$$

les indices 1 et 2 étant respectivement affectés à l'électron incident de coordonnées $\vec{r}_1$ et à l'électron atomique de coordonnées $\vec{r}_2$. L'énergie totale du système E est égale à la somme de l'énergie de l'état fondamental de l'atome et de l'énergie cinétique de l'électron incident.

Si cette fonction d'onde totale $\Psi\ (\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, fonction propre de l'opérateur d'énergie du système total, est développée sur la base orthonormée des fonctions propres $\psi_n\ (\vec{r}_2)$ de l'atome d'hydrogène satisfaisant l'équation :

$$\frac{\hbar^2}{2m}\left[\nabla_2^2 + E_n + \frac{e^2}{r_2}\right]\psi_n = 0, \qquad (2)$$

les coefficients du développement représenteront la fonction d'onde de l'électron diffusé.

Posons donc, en négligeant pour l'instant les effets d'échange

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_n \psi_n\ (\vec{r}_2)\ F_n\ (\vec{r}_1), \qquad (3)$$

où le symbole $\sum_n$ inclut l'intégration sur le spectre continu. Substituant le développement (3) dans l'équation (1), on obtient après utilisation de l'équation (2) :

$$(4) \qquad \sum_n \psi_n\ (\vec{r}_2)\left[\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + E - E_n\right] F_n\ (\vec{r}_1) =$$

$$V(r_1, r_2)\ \Psi\ (\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

où $V(r_1, r_2) = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_1}$ (5).

En multipliant les deux membres de l'équation (4) par $\psi^*_n(r_2)$ et en intégrant sur les coordonnées d'espace de l'électron atomique, on obtient, après avoir utilisé la propriété d'orthogonalité des fonctions d'ondes atomiques $\int \psi^*_n \psi_j \, dr_2 = \delta_{ij}$:

$$(6) \quad \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E - E_n \right] F_n(\vec{r}_1) = \int V(r_1, r_2) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi^*_n(r_2) \, dr_2$$

Lorsque $r_1 \to \infty$, le potentiel d'interaction et donc le membre de droite de l'équation (6) s'annulent et les fonctions F_n satisfont l'équation d'onde :

$$\left[\nabla_1^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_n) \right] F_n = 0 \qquad (7)$$

qui est l'équation d'une particule d'énergie $E - E_n$ dont la longueur d'onde associée est : $2\pi / k_n$

où $k_n^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_n)$ (8)

Comme les conditions initiales du problème imposent à l'électron incident d'interagir avec un atome dans son état fondamental, la fonction $F_o(\vec{r}_1)$ doit représenter la somme d'une onde incidente et d'une onde diffusée et doit donc avoir une forme asymptotique :

$$F_o(r_1 \to \infty) \sim e^{ik_o z} + \frac{1}{r} e^{ik_o r} f_o(\theta, \phi) \qquad (9).$$

Les fonctions $F_n(\vec{r}_1)$, d'autre part, ne doivent représenter que des ondes diffusées. Elles auront donc un comportement asymptomatique de la forme :

$$F_n(r_1 \to \infty) \sim \frac{1}{r} e^{ik_n r} f_n(\theta, \phi) \qquad (10)$$

note 1

---

(1) A partir de l'équation (10), on peut remarquer que $\frac{1}{r^2}(f_n(\theta, \phi))^2$ où f_n est appelée amplitude de diffusion, représente le nombre d'électrons se trouvant dans un volume unité situé à une distance r du centre diffuseur et ayant excité l'état n. Le nombre de ces électrons traversant une surface unité pendant l'unité de temps est donc proportionnel à $k_n |f_n|^2$, alors que pour le faisceau incident ce nombre est proportionnel à k_o. Donc la section efficace différentielle d'excitation de l'état n sera donnée par :

$$\sigma_n(\theta) d\Omega = \frac{k_n}{k_o} |f_n(\theta, \phi)|^2$$

Alors, à partir de l'équation (6), on obtient le système d'équations integrodifférentielles couplées :

$$(\nabla^2 + k_n^2) \quad F_n (\vec{r}) \quad = \quad \sum_m \quad U_{mn} \quad F_m (\vec{r}) \qquad (11)$$

dans lesquelles les termes :

$$U_{mn} = \frac{2m}{\hbar^2} \quad \int \psi^*_n (\vec{r}_2) \; V (r_1, r_2) \quad \psi_m(r_2) \; dr_2 \; = \qquad (12)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} \quad V_{mn}$$

sont les éléments de la matrice potentielle correspondant aux potentiels d'interaction.

D'après l'équation (10), la forme asymptotique des fonctions $F_n (\vec{r})$ dépend du signe de k_n^2 . En général k_n^2 n'est positif que pour un nombre fini d'états n dont l'énergie E_n est inférieure à E : le symbole $\sum_n$ de l'équation (3) incluant la possibilité d'ionisation, il existera toujours un domaine illimité pour lequel $k_n^2 < 0$.

Si $k_n^2 > 0$, l'équation (7) est l'équation d'une particule libre et les fonctions $F_n (\vec{r})$ auront un comportement asymptotique de la forme (10).

Si $k_n^2 < 0$, tel que $k_n^2 = - K^2$ ($K^2 > 0$), l'équation (7) s'écrit alors :

$$(\nabla^2 - K^2) \quad F_n (\vec{r}_1) \; = \; 0$$

dont la solution est de la forme e^{-Kr_1}, correspondant à une onde évanescente : la particule incidente sera dans un état lié. A ce stade il est utile de définir la notion de voie : dans le cas des systèmes atomiques légers, pour lesquels une bonne approximation consiste à négliger, dans l'Hamiltonien, les termes dépendant du spin. Alors, non seulement le moment cinétique total J mais aussi le moment cinétique orbital total L, le

spin total S, leur composante M_L et M_S sur un axe Z et la parité Π du système total sont conservés. Une voie est alors définie par l'ensemble de nombres quantiques :

$$\Gamma_i = k_i \; l_i s_i \; \alpha_i L_i S_i \; L \; S \; M_L \; M_S \Pi$$

k_i est le nombre d'onde de l'électron diffusé, l_i son moment cinétique et s_i son spin ; $\alpha_i L_i S_i$ spécifient entièrement l'état atomique de la cible. Enfin L et S doivent satisfaire les relations triangulaires

$$| L_i - l_i | \leq L \leq | L_i + l_i |$$

$$| S_i - s_i | \leq S \leq | S_i + s_i |$$

Exprimée dans l'espace sous tendu par l'ensemble des Γ_i, l'équation de diffusion se réduit alors à un ensemble d'équations couplées pour chaque sous-ensemble défini par un jeu de valeurs propres de L, S et Π . Une voie sera dite ouverte si $k_i^2 > 0$, fermée si $K_i^2 < 0$. L'une des voies, correspondant au système formé par l'électron incident et l'atome dans son état fondamental, est la voie d'entrée. Si, au cours de la collision, les particules restent dans cette voie, la collision sera élastique; si la voie de sortie est différente de la voie d'entrée, la collision sera inélastique ou de réarrangement.

Un système d'équations couplées du type (11), s'il pouvait être résolu en tenant compte de tous les états n de l'atome cible (y compris le continuum) devrait fournir une solution exacte au problème de diffusion. Cette résolution étant impossible, il faut faire appel à toute la gamme d'approximations, plus ou moins justifiées, permettant de simplifier ce système et d'obtenir la section efficace par l'intermédiaire de l'amplitude de diffusion f (θ, ϕ). Le choix d'une approximation sera déterminé par le problème de diffusion à résoudre (élastique, inélastique, énergie incidente élevée ou faible, etc...) et par la puissance de l'ordinateur affecté à ce calcul.

La généralisation du système d'équations couplées (11) à un problème de diffusion électron-atome quelconque ne pose formellement pas de difficultés. Mais pratiquement, sa résolution sera très compliquée, d'une part parce qu'il s'agit alors d'un problème où plus de deux électrons interagissent, d'autre part parce que les fonctions d'ondes d'un atome, autre que l'atome d'hydrogène, ne sont connues que de façon approchée.

A partir du développement (3) de la fonction d'onde totale, une série d'approximations est obtenue en ne conservant dans ce développement qu'un seul, deux, etc... états de l'atome. Ces approximations sont appelées approximations à un état, deux états, etc...

3. Approximation à un état.

Dans l'approximation à un état, qui consiste à ne retenir que l'état fondamental ψ_o de la cible dans le développement de la fonction d'onde totale, le système (11) se réduit à l'équation :

$$\left[\nabla^2 + k_o^2 - U_{oo} \right] F_o = 0 \qquad (14)$$

Le problème correspondant sera celui de la diffusion élastique et sa résolution à l'aide du développement en ondes partielles, conduira à une bonne description des caractéristiques imporantes de la section efficace élastique (l'effet Ramsauer-Townsend par exemple), mais en aucun cas ne pourra expliquer les structures fines qui y ont été observées.

Cette approximation ainsi que la théorie des ondes partielles, traitées dans de nombreux cours [11] [12], seront supposées connues dans la suite de ce chapitre. Dans cette approximation, l'amplitude de diffusion $f_o(\theta, \phi)$ s'exprime sous la forme d'un développement suivant les polynomes de Legendre :

$$(15) \qquad f_o(\theta, \phi) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l + 1) (e^{2i\eta_l} - 1) P_l (\cos\theta)$$

où les déphasages η_l, définis en fonction de la forme asympto-

tique de la fonction d'onde du mouvement des électrons de moment orbital l, dans le potentiel statique $\frac{\hbar^2}{2m} U_{oo}$, sont réels.

La détermination des déphasages η_ℓ suffit pour connaître la section efficace élastique,

$$\sigma_o = \frac{4\pi}{k^2} \sum_\ell (2l + 1) \sin^2 \eta_\ell \qquad (16)$$

4. Effets d'échange et de polarisation.

Pour tenir compte de l'échange, c'est-à-dire pour satisfaire le principe de Pauli, la fonction d'onde Ψ du système total (coordonnées de spin inclues) doit être totalement antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace atomique et de spin des deux électrons. Dans le cas de l'hydrogène atomique, on choisira donc Ψ antisymétrique si les spins des deux électrons sont parallèles, symétrique s'ils sont antiparallèles.

Pour l'approximation à un état, le développement (14) est donc remplacé par :

$$\Psi^{\pm} (\vec{r}_1, \vec{r}_2) = F_o^{\pm} (\vec{r}_1) \psi_o(r_2) \pm F_o^{\pm} (\vec{r}_2) \psi_o(r_1) \qquad (17)$$

les signes + et - correspondant respectivement aux cas où les spins des deux électrons sont parallèles (singulet) ou antiparallèles (triplet). Alors, on trouve que $F_o^{\pm}$ doit satisfaire une équation intégro-différentielle de la forme :

$$(\nabla^2 + k^2 - U_{oo}) F_o^{\pm} (\vec{r}) = \pm \int K_{oo}(\vec{r}, \vec{r}') F_o^{\pm} (\vec{r}') d\vec{r}', \qquad (18)$$

où

$$K_{oo}(\vec{r}, \vec{r}') = - \psi_o(r) \psi_o(r') \left[k^2 + k_o^2 + U \left| \vec{r} - \vec{r}' \right| \right]$$

$\frac{k_o^2 \hbar^2}{2m}$ étant l'énergie de l'état fondamental de l'atome.

L'effet d'échange introduit donc un terme d'interaction dans le membre de droite de l'équation (18). C'est un exemple typique d'interaction non-locale puisque son importance en un point r dépend non seulement de la valeur de la fonction F_o en ce point, mais de la valeur qu'elle prend en tous les points de l'espace.

Si l'on obtient la solution de l'équation (18) ayant la forme asymptotique (9), la section efficace différentielle est donnée par l'expression :

$$\frac{1}{4} \quad | f^{+} |^{2} \quad + \quad \frac{3}{4} | f^{-}$$

et l'approximation correspondante est l'approximation à un état avec échange.

Dans cette approximation, la perturbation du champ atomique par l'électron incident n'est pas prise en compte : le fait de n'avoir gardé que le 1er terme du développement (3) suppose que la fonction d'onde atomique n'est pas perturbée. La perturbation la plus importante est la polarisation dipolaire qui introduit une interaction supplémentaire ayant la forme asymptotique:

$$V_{p} = - 1/2 \quad \alpha \, e^{2} / r^{4}$$

Temkin et Lamkin [13] ont développé une méthode permettant de tenir compte des effets de polarisation qui s'est révélée donner de bons résultats lorsqu'elle est appliquée à la diffusion élastique : l'approximation des orbitales polarisées consiste alors à développer la fonction d'onde totale Ψ , non plus sur la base des états propres de l'atome non perturbé, mais sur la base des orbitales, états propres de l'hamiltonien de la cible perturbée par le champ statique de l'électron incident.

Pour l'approximation à un état avec échange, la fonction d'onde totale est écrite alors sous la forme :

$$\Psi = A \left[\psi_{o}(\vec{r}_{2}) + \Phi_{o}(\vec{r}_{1}, \vec{r}_{2}) \right] F_{o}(\vec{r}_{1}) \qquad (19)$$

dans laquelle Φ_{o} représente la déformation de la fonction d'onde atomique due à la présence de l'électron incident à la distance $\vec{r}_{1}$, et A l'opérateur d'antisymétrisation (effets d'échange). Alors en développant F_{o} en série de polynomes de Legendre (théorie des ondes partielles) :

$$F_{o} = r^{-1} \sum_{\ell} G_{\ell}(r) \; P_{\ell} \quad (\cos \theta \;)$$

on trouve que la fonction $G_l(r)$ doit satisfaire l'équation :

$$(2o) \quad \left[\nabla^2 + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} \left[V_{oo} - \frac{1}{2} \frac{e^2 \alpha \quad (r)}{r^4} \right] \right] G_l \quad (\vec{r}) =$$

$$\int \left[K_l \ (r,r') + K_l^{(1)} \ (r,r') \right] G_l \ (\vec{r}') \ d\vec{r}'$$

5. Diffusion inélastique. Approximation à plusieurs états.

Si on veut décrire les processus inélastiques, le modèle précédent doit être considérablement élargi. Il est alors nécessaire de résoudre le système d'équations intégrodifférentielles couplées, une pour chaque état asymptotique final, c'est-à-dire une pour chaque voie de sortie possible du système (y compris la voie élastique). De plus, dans beaucoup de cas, y compris le cas de la diffusion élastique, il sera indispensable de tenir compte de voies fermées en ajoutant au système de nouvelles équations.

D'une façon schématique, des approximations élaborées pour calculer les sections efficaces d'excitation peuvent être classées suivant les intensités des couplages U_{on}, existant entre état initial et état final, et U_{nm}, entre ces états et d'autres états de l'atome cible. A haute énergie incidente, ces couplages U_{nm} pourront être supposés faibles et les approximations seront du type Born, ou "onde déformée". A basse énergie, l'électron de faible vitesse restant plus longtemps dans le voisinage de l'atome, l'interaction entre cet électron et le champ statique et celui de polarisation de l'atome cible est une caractéristique essentielle de la diffusion et peut produire des anomalies dans les sections efficaces d'excitation. Dans ce cas, l'approche la plus satisfaisante sera d'obtenir une solution exacte des équations intégrodifférentielles couplées connectant les états initial, final et les états les plus importants du système atomique cible : ce sont les approximations du type "couplage serré" (close coupling), avec des modifications permettant de tenir compte des effets de polarisation. Ces approximations sont beaucoup plus difficiles et longues à résoudre que les précédentes et jusqu'à maintenant n'ont pu être appliquées avec succès qu'aux quelques

premiers états excités des systèmes atomiques les plus simples.

5.1. Approximations à deux états.

Le système d'équation couplées (11) peut encore s'écrire, en supposant qu'avant la collision (voie d'entrée) l'atome cible est dans son état fondamental (n = o) :

$$21 \quad \begin{cases} \left[\nabla^2 + k_o^2 - U_{oo}\right] F_o = \sum_{m \neq o} U_{om} f_m \\ \left[\nabla^2 + k_n^2\right] F_n = \sum_m U_{mn} F_m \end{cases}$$

La première équation correspond à la diffusion élastique, les autres à la diffusion inélastique.

Si l'on suppose les couplages faibles, on peut, en première approximation, négliger la possibilité de transition vers l'état final n par l'intermédiaire des états m et ne considérer que les états final et initial o et n : le système 21 se réduit alors à 2 équations couplées :

$$22 \quad \begin{cases} \left[\nabla^2 + k_o^2 - U_{oo}\right] F_o = U_{on} F_n \\ \left[\nabla^2 + k_n^2 - U_{nm}\right] F_n = U_{no} F_o \end{cases}$$

Dans le cas de l'hydrogène atomique, de la même manière que pour l'approximation à un état, l'approximation à 2 états avec échange sera basée sur une fonction d'onde du système total de la forme :

$$\Psi^{\pm}(r_1, r_2) = F_o^{\pm}(\vec{r}_1)\ \psi_o(r_2) \pm F^{\pm}(\vec{r}_2)\ \psi_o(r_1) + F_1^{\pm}(\vec{r}_1)\ \psi_1(r_2)$$

$$\pm F_1^{\pm}(\vec{r}_2)\ \psi_1(r_1)$$

où ψ_1 est la fonction d'onde de l'état 2s, qui conduit aux deux équations couplées :

$$23 \quad \begin{cases} \int (\nabla^2 + k^2 - U_{oo}) F_o^{\pm}(\vec{r}) \mp \int K_{oo}(\vec{r}) F_o^{\pm}(\vec{r}')\, d\vec{r}' = U_{o1} F_1^{\pm}(r) \pm \int K_{o1}(\vec{r}, \vec{r}') F_1^{\pm}(\vec{r}')\, dr' \\ \int (\nabla^2 + k_1^2 - U_{11}) F_1^{\pm}(\vec{r}) \mp \int K_{11}(\vec{r}) F_1^{\pm}(\vec{r}')\, d\vec{r}' = U_{1o} F_o^{\pm}(\vec{r}) \pm \int K_{1o}(\vec{r}, \vec{r}') F_o^{\pm}(\vec{r}')\, d\vec{r}' \end{cases}$$

où les K sont à nouveau des termes d'interaction non locale provenant de l'échange, qui compliquent considérablement la résolution de tels systèmes.

5.2. Couplages faibles.

A haute énergie incidente l'interaction entre électron incident et atome cible est faible. Le système d'équations couplées (22) se simplifie alors considérablement puisqu'on peut supposer que l'onde incidente n'est pas perturbée par la collision et que l'interaction entre les particules dans l'état final n est négligeable.

La section efficace sera alors proportionnelle à un élément de matrice de la forme :

$$| < \psi_n | U | \psi_o > |^2 \qquad 24$$

dans laquelle

$$\psi_n = \Phi_n F_n \quad \text{et} \quad \psi_o = \Phi_o F_o \text{, où } F_n \text{ et } F_o$$

sont des ondes planes. C'est l'approximation de Born qui sera valable pour des énergies supérieures à quelque centaine d'électron-volts.

Cette approximation peut être considérée comme une approximation du premier ordre. Il est possible de faire des approximations d'ordre supérieur à partir de la série de Born dans laquelle l'amplitude de diffusion exacte est développée suivant les puissances de l'interaction. Cependant, l'amélioration ainsi apportée reste faible aux basses énergies; lorsque la variation (transfert) de quantité de mouvement dans le voisinage de la cible n'est pas faible par rapport à la quantité de mouvement incidente, la série de Born ne peut pas converger rapidement : à basse énergie l'électron incident reste plus longtemps dans le voisinage de la cible où peuvent se produire des effets de distorsion, d'échange et de couplage.

Dans certains cas, l'approximation de Born peut être améliorée en tenant compte de la distorsion de la fonction d'onde par le champ statique de l'atome, ce qui revient à conserver les potentiels U_{on} et U_{nn} dans les deux équations couplées (22). C'est

l'approximation de l'onde "déformée" (distorted wave).

Par ailleurs, l'approximation de Born-Oppenheimer tient compte de l'échange. Dans cette approximation, l'amplitude d'échange g_{on} est estimée au premier ordre, mais, à basse énergie, cette estimation de l'échange donne des résultats plus mauvais que ceux obtenus par l'approximation de Born où l'échange est ignoré. Dans le but de corriger l'approximation de Born-Oppenheimer, Ochkur [14] a suggéré de ne retenir à basse énergie que les termes d'échanges importants à haute énergie. Cette approximation d'Ochkur, bien que n'étant pas rigoureusement fondée et pouvant donner des résultats faux lorsqu'elle est appliquée aux transitions entre états excités, n'a pas la propriété de diverger à basse énergie comme l'approximation de Born-Oppenheimer, possède le comportement typique en k_o^{-6} de l'échange à haute énergie, et présente l'avantage de conduire à des calculs aussi simples que ceux correspondant à l'approximation de Born.

Donnant des résultats en général valables à relativement basse énergie, l'approximation d'Ochkur conduit à une expression de l'amplitude d'échange en fonction de l'amplitude de diffusion directe

$$g_{on}(\theta) = \frac{K^2}{k_o^2} f_{on}(\theta) \quad , \quad \vec{K} = \vec{k}_o - \vec{k}_n \quad ,$$

qui , aux énergies élevées, se réduit à l'équation :

$$g_{on}(\theta) = \left(\frac{E_n - E_o}{E}\right)^2 f_{on}(\theta) \qquad 25$$

qui montre que la section efficace d'excitation d'un état nécessitant un changement de multiplicité décroit très rapidement lorsque l'énergie incidente E augmente, ce qui, inversement, indique que la probabilité d'échange croît fortement lorsque l'énergie incidente diminue.

On doit donc s'attendre à ce que le processus d'échange soit très important aux énergies voisines des seuils d'excitation.

5.3. Couplages forts. Approximation du couplage "serré" (close coupling).

Les approximations précédemment décrites supposent toutes, à un degré plus ou moins grand, une interaction faible entre

électrons incident et atomique. L'introduction des effets d'échange (Born-Oppenheimer, Ochkur, ...) n'améliore par les résultats et toutes ces approximations s'écartent de la solution exacte à mesure que l'énergie de l'électron incident s'approche de l'énergie des seuils d'excitation. En effet, l'électron incident passe alors un temps plus long dans le voisinage de la cible et interagit, avec le champ statique et le champ de polarisation de l'état initial puis de l'état final de la cible, pendant la collision. De plus ces champs statiques sont eux-mêmes perturbés par la présence de l'électron incident qui, par polarisation, induit un champ multipolaire. En fait, dans ces conditions, l'approximation à deux états ne peut plus rendre compte de la diffusion inélastique, surtout si d'autres états excités sont fortement couplés avec l'état final étudié, puisque l'atome cible peut se trouver temporairement dans ces états excités, durant le temps de la collision, avant de se trouver dans l'état final. L'approximation du couplage "serré" consiste donc à ne garder dans le développement de la fonction d'onde totale suivant les états propres de la cible, que les premiers états de la cible voisins entre eux, et à résoudre ce système fini d'équations couplées par des méthodes numériques. De cette façon, une série de fonctions d'essai est obtenue et, suivant le nombre d'états retenus dans le développement, ces approximations de couplage serré seront appelées à deux, trois, quatre états ...

Comme dans le cas des approximations à un état, il est possible d'inclure des effets d'échange qui se traduisent par l'introduction des termes d'interaction non locale qui compliquent considérablement la résolution du système. En pratique, les calculs les plus élaborés n'ont à ce jour, pas été au-delà de l'approximation à 6 états dans le cas de l'Hydrogène atomique [15] et à 5 états dans le cas de l'Helium [16].

L'approximation du couplage "serré" donne des résultats corrects si le couplage avec tous les états négligés, y compris le continuum, est faible. Ce sera le cas, par exemple, de la diffusion

élastique par des alcalins, où le couplage avec l'état résonnant est très intense comparé au couplage avec les autres états. Dans la diffusion inélastique, ce sera aussi le cas lorsque quelques niveaux de l'atome sont très proches les uns des autres, fortement couplés entre eux, et très faiblement couplés avec les autres états plus éloignés.

En fait, l'approximation du couplage "serré" présente deux points faibles :

- A courte portée elle ne décrit pas de façon satisfaisante la très forte interaction entre électron atomique et électron incident ou diffusé, bien que le fait de tenir compte de l'échange englobe une partie de cette interaction. Sur ce point la méthode peut être améliorée en incluant dans le développement (3) des termes de corrélations dépendant explicitement de la distance électron incident - électrons atomiques [17].

- Elle néglige les couplages avec la plupart des états excités et avec le continuum et, de ce fait, la forme asymptotique du potentiel effectif ne traduit pas correctement la polarisation totale.

Cette dernière remarque a récemment conduit [18] [19] à une généralisation au cas multi-voies de la méthode des orbitales polarisées (paragraphe 4) et par là à une approximation du couplage serré modifiée qui, appliquée au calcul des sections efficaces élastiques dans le voisinage des seuils, a donné des résultats aussi satisfaisants que l'approximation du couplage serré normale, tout en réduisant le temps de calcul : l'utilisation des orbitales polarisées entraîne un développement sur un plus petit membre d'états atomiques. Son application aux sections inélastiques a donné, pour le lithium de meilleurs résultats que le couplage serré normal et est en train d'être effectuée pour l'hélium.

B. PHENOMENES DE RESONANCE.

1. Introduction

Comme nous venons de le voir, l'interaction entre électron incident et les champs (champ statique et champ de polarisation) de la cible est une caractéristique essentielle de la diffusion

d'électrons de basse énergie et peut produire des anomalies dans les sections efficaces de diffusion.

Dans une expérience de diffusion d'électrons, réalisée avec un faisceau suffisamment peu dispersé en énergie, ces anomalies se traduisent par une brusque variation dans le spectre d'intensité des électrons diffusés, en fonction de l'énergie incidente.

Comme la section efficace de diffusion est parfaitement déterminée si le déphasage η est connu (équation 16), ces anomalies dans la section efficace correspondent à des variations du déphasage en fonction de l'énergie incidente, telles que η passe par la valeur Π radians pour une valeur de cette énergie. Ceci peut se réaliser de deux façons différentes :

-La première correspond à un effet de diffraction obtenu lorsque la variation de la longueur d'onde λ, associée à l'électron incident, est grande en dehors et dans le domaine d'interaction. Dans ce cas le déphasage varie lentement avec l'énergie et peut passer par Π radians pour une valeur de l'énergie différente de zéro. Pour cette valeur de l'énergie, la section efficace subit une variation et peut s'annuler (effet Ramsauer).

- Si la variation de λ est très faible, comparée à la taille du centre diffuseur, les effets de diffraction sont exclus. Une structure dans la section efficace, appelée résonance, peut être observée, causée par un phénomène d'interférence qui provoque, à une énergie E_r déterminée, une variation brusque de Π radians du déphasage η. Pour que ce phénomène puisse avoir lieu, il faut, en plus du processus de diffusion directe :

$$e + A \rightarrow A^{*} + e \qquad (1)$$

qu'il existe, pour l'énergie E_r un autre processus au cours duquel il y ait production d'une onde associée à l'électron, de même longueur d'onde que celle associée à l'électron du processus (1), mais déphasée par rapport à celle-ci.

Pour ce second processus, le déphasage étant une mesure de l'interaction durant la collision, il doit subir une variation importante dans le voisinage de l'énergie de résonance E_r, et être nul (modulo Π) partout ailleurs (ce qui est typique d'un

processus résonnant). Ce processus doit donc correspondre à la formation d'un système composé de faible durée de vie qui, dans le cas de la diffusion d'électrons par une cible neutre, est un ion négatif :

$$e + A \rightarrow A^{-*} \rightarrow e + A^{*} \qquad (2)$$

qui s'autoionise suivant la même voie de sortie que le processus (1). L'état quasi-lié A^{-*} ne peut exister qu'au voisinage de l'énergie E_r. Sa durée de vie, obtenue à partir de la largeur mesurée ΔE de la structure, est en général comprise entre 10^{-12} et 10^{-16} S (une durée de vie de 10^{-16} correspond à une largeur $\Delta E \simeq$ 1meV et environ à 10^4 orbites de l'électron capturé autour de l'atome).

Une résonance peut se manifester dans différentes voies de sortie :

$$A^{-*} \rightarrow A_i^{*} + e \qquad i = 1,2...$$

et l'électron éjecté possède une énergie cinétique E_i différente pour chaque voie, telle que :

$$E_r = E_{ex.i} + E_i$$

E_{ex} étant l'énergie de l'état excité dans lequel se trouve la cible après le processus d'autoionisation.

L'onde plane incidente peut se décomposer en ondes partielles et seule une fraction de cette onde ayant un ensemble de nombres quantiques l (moment cinétique orbital), s (moment cinétique de spin) et une parité π particuliers, dépendant de la voie d'entrée, contribue au phénomène de résonance : la cible A avant la collision, possède un ensemble de nombres quantiques L, S, Π bien défini, de même l'ion négatif A^{-*} (L', S', Π'). Dans le cas d'un atome léger pour lequel le couplage spin-orbite est négligeable, l et s doivent alors satisfaire les relations :

$$|L - l| \leq L' \leq |L + l|$$
$$|S - s| \leq S' \leq |S + s|$$

De même l'électron éjecté a un ensemble de nombres quantiques l', s', π' qui dépend de la voie de sortie puisque l'état quantique $L_i S_i \Pi_i$ de l'état A_i^{*} est parfaitement défini.

Dans une expérience de diffusion, on mesure en général l'énergie E_r de résonance et l'énergie cinétique E_i de l'électron éjecté. On peut alors en déduire l'énergie $E_{ex.i}$, donc l'état A_i^* excité donc $L_i S_i \Pi_i$. Dans le cas, assez fréquent à basse énergie où une seule onde partielle contribue à la résonance, une analyse angulaire du nombre d'électrons diffusés avec l'énergie E_i permet de connaître le nombre quantique l de l'électron autoionisé, ce qui permet de déterminer, L'. De même S' est connu puisque B et s le sont : donc la configuration de l'ion négatif est connue.

Dans le cas général où plusieurs ondes partielles entrent en jeu, la situation est plus compliquée, puisque l'analyse angulaire des électrons diffusés fournit alors des résultats plus difficiles à interpréter.

Bien que ces effets soient depuis longtemps connus dans les problèmes de diffusion électronique ou d'absorption photonique, œ n'est que récemment que les techniques expérimentales, et les méthodes théoriques ont fait des progrès suffisants pour déterminer expérimentalement la structure détaillée des résonances, et prédire leurs caractéristiques. Ce regain d'activité s'est encore accru lorsqu'il a été mis en évidence le rôle important que peuvent jouer ces processus de résonance dans les domaines aussi divers que la physique du solide (effets de diffusion d'impureté dans les métaux et les cristaux, Friedel [20]), la physique des collisions ions-atomes (Afrosimov [21], Everhardt [22]) ou la physique des plasmas (détermination des propriétés de recombinaison, Burgess [23]).

II. Observations expérimentales.

Une résonance peut se produire lorsque l'énergie de la particule incidente est suffisamment élevée pour exciter la cible dans un état de longue durée de vie, qui se désexcite en un temps, donc avec une largeur, caractéristique . Alternativement, la particule incidente peut être capturée par la cible pour former avec celle-ci un état composé temporaire. Citons

quelques exemples de cas possibles :

a)

$$- (e) + A \rightarrow (e) + A^{*} \rightarrow (e) + A^{+} + e \qquad (1)$$

dans ce cas, l'électron incident (e) joue un rôle passif dans la diffusion, et peut d'ailleurs être remplacé par un proton, un ion moléculaire ou tout autre particule pouvant fournir l'énergie d'excitation nécessaire. L'atome (ou la molécule) A est excité dans un état résonnant intermédiaire A^{*} , qui s'autoionise après un temps de vie caractéristique. Expérimentalement, on observera les anomalies de la section efficace en fonction de la perte d'énergie de la particule incidente.

b) $$e + A \rightarrow A^{-*} \rightarrow e + A. \qquad 2\,a$$

ou bien :

$$e + A \rightarrow A^{-*} \rightarrow e + A^{*} \qquad 2\,b$$

Dans ce deuxième type de réaction, il y a formation d'un état résonnant du système atome - électron incident. Expérimentalement, une telle réaction sera mise en évidence en observant, soit les pics dans la section efficace élastique (pour la réaction 2a) ou inélastique (2b), soit les variations du courant d'électrons transmis en fonction de l'énergie incidente.

Dans la diffusion d'électrons par des systèmes moléculaires, les cas de formation d'ions moléculaires négatifs temporaires sont importants et peuvent parfois fortement augmenter les sections efficaces.

c) - A basse énergie (quelques électron-volts) des résonances observées dans la diffusion d'électrons par N_2, CO et H_2 .... dans leur état fondamental, augmentent considérablement la section efficace d'excitation vibrationnelle :

$$e + N_2 (v = o) \rightarrow N_2^{-} (v') \rightarrow e + N_2 (v'')$$

- des états résonnants jouent aussi un rôle important dans l'ionisation de molécules près du seuil. Par exemple, dans le cas de H_2, la réaction correspondante peut s'écrire :

$$e + H_2 ({}^{1}\Sigma_{g}^{+} , v = o, K) \rightarrow e + H_2^{**} (n, v', k')$$

où H_2^{**} est un état excité de Rydberg n, avec une excitation vibrationnelle v', et rotationnelle K'.
Cet état peut alors s'autoioniser :

$$H_2^{**}(n, v', k') \rightarrow H_2^+ \quad (^2\Sigma_g^+ + v''n\ K'') + e$$

- enfin, l'attachement dissociatif :

$$e + AB \rightarrow (AB)^- \rightarrow A^- + B$$

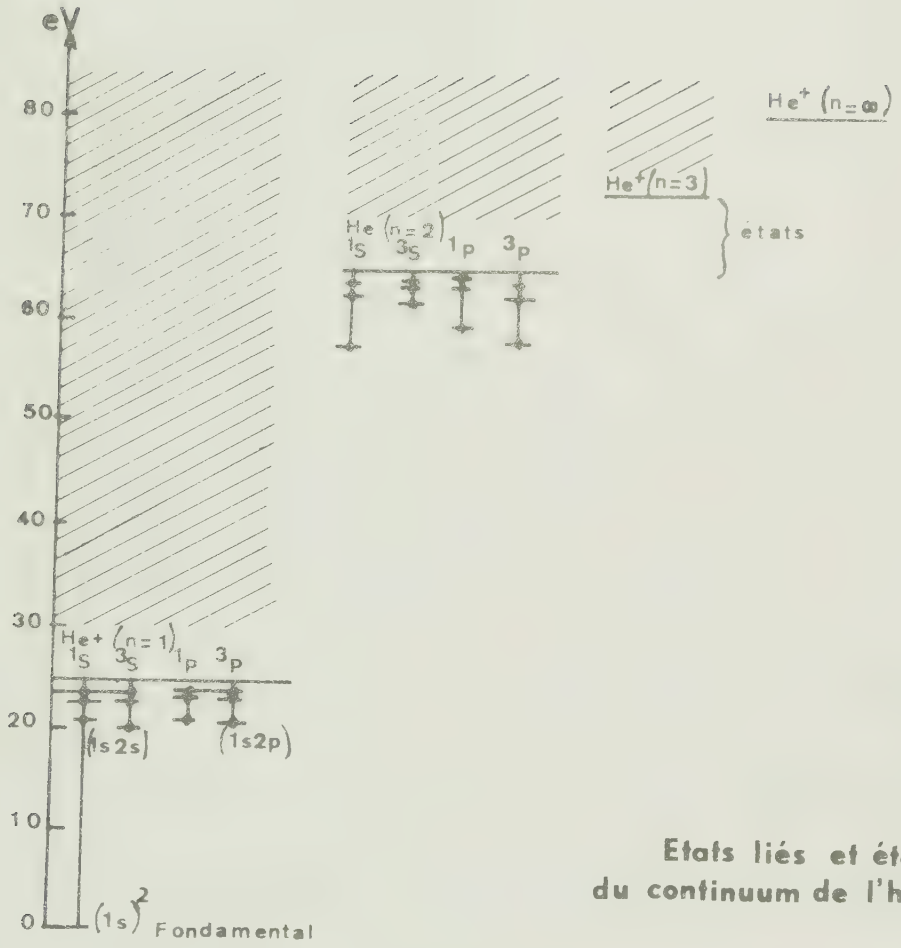
conduisant à la formation d'un ion négatif stable est un exemple type de processus résonnant.

Ainsi, les processus de résonances dans la diffusion d'électrons par des atomes ou des molécules, sont nombreux . Voyons alors comment, physiquement, ils peuvent se produire.

III. Autoionisation et résonance.

Les états électroniques d'un atome sont en général classifiés suivant le modèle de "particule indépendante" dans lequel les électrons sont affectés à un ensemble particulier d'orbitales ne comprenant chacune qu'un électron. Les fonctions d'ondes correspondant à ces termes, désignées par ϕ pour les états discrets et ψ pour les états du continuum, sont alors fonctions propres de H_o, hamiltonien approché de l'hamiltonien total H de l'atome. Une meilleure description théorique des états propres $\Psi(E)$ de l'atome peut être obtenue en prenant des combinaisons linéaire des différentes configurations du modèle précédent, les coefficients de cette combinaison étant choisis de telle sorte que $\Psi(E)$ soit orthonormé, et diagonalise l'hamiltonien H . Cette théorie de l'interaction des configurations du modèle de particule indépendante, et sa connection avec la théorie de la diffusion résonnante a été développée dans un article de Fano [24].
Les prédictions de cette théorie sont les plus frappantes aux énergies supérieures au premier seuil d'ionisation :

Prenons comme exemple le cas de l'atome d'helium dont un diagramme de la position des niveaux d'énergie tels qu'ils sont prédits par le modèle de particule indépendante, est schématiquement présenté sur la figure I.1. D'après ce diagramme, on peut



Etats liés et états du continuum de l'helium

Fig.I.1

voir qu'à~60eV au-dessus de l'état fondamental, le modèle prédit deux termes en conflit : d'une part un terme du continuum ψ de configuration (1s) (kL) ; d'autre part, un état propre stationnaire ϕ de Ho de configuration $(2l_1)$ $(2l'_1)$.

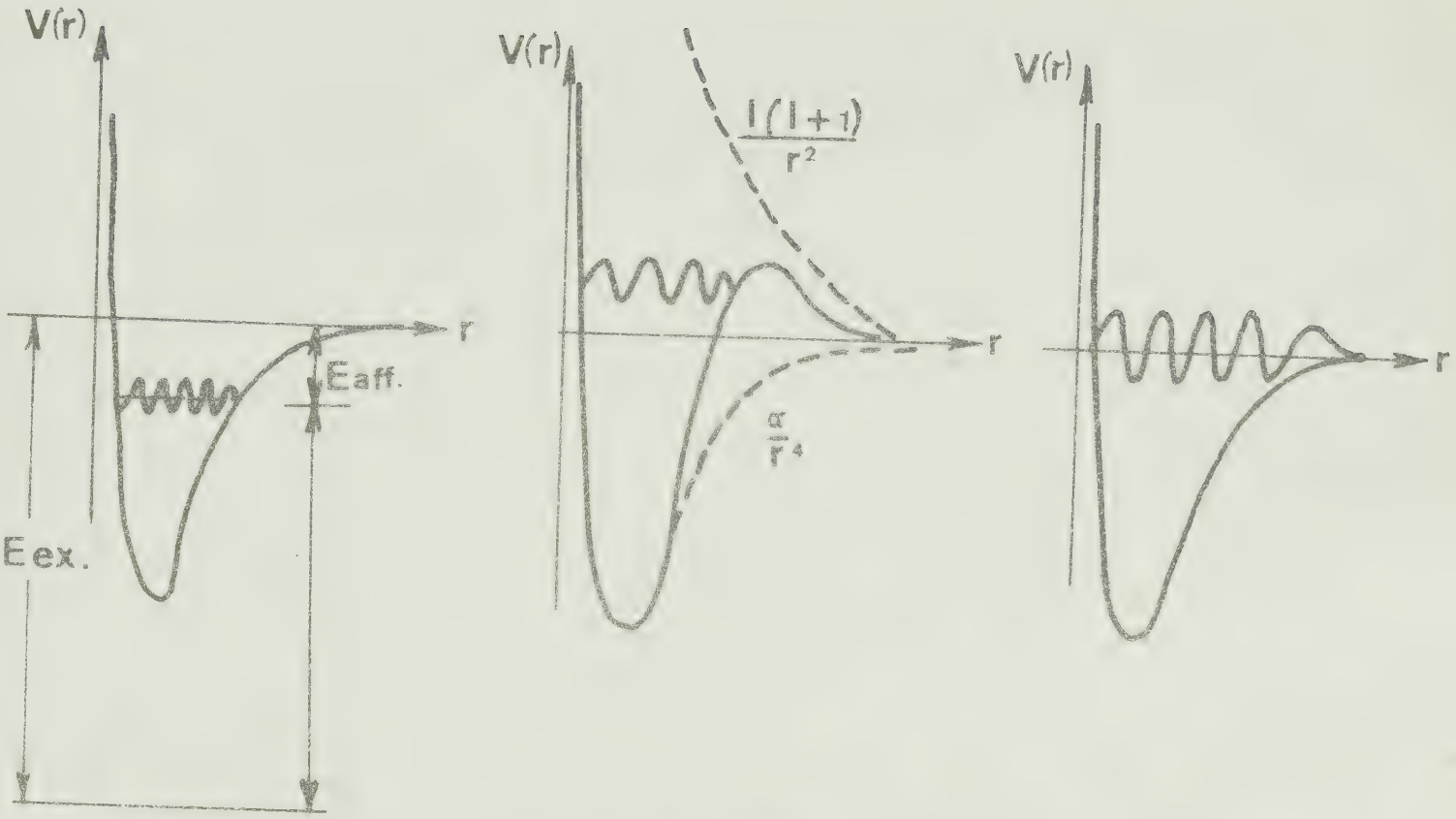
Lorsque l'on tient compte de la partie de l'interaction H - Ho négligée dans le modèle de particule indépendante, la fonction d'onde Ψ s'écrit sous la forme d'une combinaison linéaire de ϕ et ψ pour donner une description théorique plus précise du système. Alors, on peut comprendre que ce couplage entre les deux configurations peut engendrer le mécanisme qui permet à l'état discret ψ de se décomposer en un électron de moment cinétique k et un ion He^+. C'est le phénomène d'autoionisation. Schématiquement, on peut prolonger les niveaux correspondant à l'excitation des 2 électrons au-dessus de ceux correspondant à l'atome une fois excité, "encastrant" $(2l_1)$ $(2l'_1)$ dans le continuum (1s) (kL). Le processus inverse peut alors s'expliquer qualitativement en imaginant que l'électron libre incident sur l'ion, décrit par la fonction du continuum ψ, est capturé, à des valeurs discrètes et précises de l'énergie incidente, pour former un système composé, maintenant décrit par ϕ, qui peut se décomposer, après un temps de vie caractéristique, suivant les constituants initiaux. Ce temps de capture va modifier le déphasage de l'électron incident et donc provoquer une anomalie (résonance) dans la section efficace correspondante.

IV. Classification des résonances dans la diffusion d'électrons.

D'une façon conventionnelle, on distingue en général trois cas pour lesquels le potentiel d'interaction entre électron incident et cible est suffisamment profond pour pouvoir supporter un état lié, pouvant conduire à des effets de résonance à la suite de son interaction avec un continuum.

IV.1. Résonance de Feschbach.

Encore appelées résonances "à voie fermée" (closed channel) ou résonances à "noyau excité" (core excited), ces résonances se



a/ Résonance de Feshbach

b/ Résonance "Shape"

c/ Résonance virtuelle

Fig.1.2

produisent lorsque la combinaison des champs, statiques et de polarisation, d'un état excité de l'atome crée un potentiel suffisamment profond pour contenir un (ou plusieurs) état lié, situé à une énergie inférieure à l'énergie seuil de l'état excité. Si l'énergie de l'électron incident correspond à celle de l'état lié, cet électron, qui se déplace dans les continuums des états de l'atome énergétiquement inférieurs, peut perdre de l'énergie en excitant la cible et se retrouve alors avec une énergie insuffisante pour s'échapper tant que la cible reste dans cet état. La configuration de l'ion négatif ainsi formé correspond à celle de l'atome dans l'état excité plus l'électron incident lié à cet état avec une énergie de liaison négative, (l'état a une affinité électronique positive) égale à la différence entre l'énergie de l'état excité et l'énergie de résonance. (Fig. 1.2.a). Cet ion négatif est instable puisque la réaction est réversible : le couplage entre continuum et état "lié", qui a permis de placer l'électron atomique sur une orbite excitée en capturant l'électron incident, permet de même de ramener cet électron sur une orbite inférieure en libérant l'électron incident.

IV.2. Résonance "shape".

Contrairement à une résonance de Feshbach qui nécessite l'interaction entre une voie fermée et une ou plusieurs voies ouvertes, ce type de résonance, encore appelé "à particule solitaire" (single particle), ne nécessite qu'une seule voie pour se manifester. Le potentiel d'interaction entre particule incidente et cible (dans son état fondamental ou dans un état excité), doit être alors tel qu'un état intermédiaire puisse être formé sans changement de l'état quantique de la cible. Les potentiels ayant une telle propriété ont, en général, un caractère répulsif. Par exemple, si l'électron incident possède un moment cinétique l différent de zéro, une force centrifuge répulsive, de la forme $\frac{l(l+1)}{r^2}$ se composera avec les forces coulombiennes de polarisation, de la forme $-\alpha / r^4$, pour former un puits de potentiel dans lequel des états liés discrets, situés à des énergies supérieures au seuil de l'état dans lequel se trouve l'atome, peuvent exister (Fig. IV.2.b), et qui correspondront à une affinité

électronique négative. L'électron incident se place sur ces états liés et les quitte par effet de tunnel à travers la barrière centrifuge dont la largeur déterminera les paramètres de la résonance. En général, cette barrière est mince (quelques Å) et la largeur à mi-hauteur des résonances "shape" sera de ≃ 100meV et plus.

IV.3. Résonance virtuelle.

Ce type de résonance, bien connu en physique nucléaire, dans le cas de la diffusion p-n, est rarement observé en physique atomique, les seuls exemples étant la résonance dans l'Hélium, au seuil de l'état 2^1S et celle au seuil d'excitation des états n = 2 de l'Hydrogène atomique. Ce type de résonance est intermédiaire entre les deux précédents puisqu'il correspond à une affinité électronique nulle (Fig. IV.2.c). Le modèle correspondant peut se rattacher, soit aux résonances de Feshbach - l'électron incident étant capturé sur un niveau lié virtuel (et non plus réel) du potentiel d'interaction -, soit aux résonances "shape" dans le cas d'un électron incident de moment cinétique l = 0, le potentiel d'interaction n'ayant plus la contribution répulsive de la forme $\frac{l\,(l+1)}{r^2}$.

On peut résumer la distinction essentielle entre la résonance de type Feshbach et celles de type "shape" ou "virtuelle" ; les premières se trouvent énergétiquement en-dessous de la (ou des) voie à laquelle elles sont le plus fortement couplées. Le système composé ne pourra retomber dans cette voie et de ce fait aura un temps de vie plus long ; donc les résonances de ce type seront plus fines (quelques meV) que celles des deux autres types.

Dans la diffusion par des systèmes atomiques, l'intérêt s'est en général porté sur les résonances de Feshbach bien que les deux autres types soient observés. Par contre, dans la diffusion par des systèmes moléculaires, les résonances "shape" sont indispensables pour décrire les processus fondamentaux tels

que la diffusion d'électrons de très basse énergie et l'attachement dissociatif.

Enfin, ces trois types de résonances se déduisent des propriétés analytiques de la matrice de diffusion S et nous verrons qu'ils correspondent à des pôles simples de cette matrice.

V. Approximation du "couplage serré" et phénomène de résonance.

Comme nous l'avons vu dans un paragraphe précédent, l'approximation du "couplage serré" consiste à remplacer l'équation de Schrödinger du système total particule incidente-atome cible par un problème à M voies (de 3 à 10 en général) à une dimension r qui, dans le cas particulier où chaque voie ne contient asymptotiquement que deux particules (hydrogène atomique + électron incident), est représenté, après intégration sur les coordonnées de l'électron atomique, par le système d'équations couplées :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell_i (\ell_i + 1)}{r^2} + k_i^2 \right] F_{ij}(r) = \sum_{k=i}^{M} U_{ik} F_{kj}(r) \qquad (1)$$

$$i = o..., M \qquad\qquad j = o..., M$$

Les fonctions $F_{ij}(r)$, coefficients du développement de la fonction d'onde du système total sur les quelques états propres de l'atome retenus par l'approximation, sont interprétés comme décrivant le mouvement radial de l'électron incident par rapport à la cible. L'énergie k_i^2 de la voie i est reliée à l'énergie totale E du système par la relation :

$$E = k_i^2 + \varepsilon_i \qquad (2)$$

où ε_i est la somme des énergies internes des deux particules en collision dans la voie i. Chacune de ces équations, rendue homogène en négligeant le membre de droite qui représente le couplage avec les autres voies, représente le mouvement de l'électron incident élastiquement diffusé par l'atome dans l'état i. La solution d'une telle équation donne donc la fonction d'onde correspondant au continuum de l'ion négatif associé à cet état i.

Le mécanisme conduisant aux résonances de Feshbach devient apparent lorsque l'énergie totale du système n'est pas suffisante pour exciter les M états de l'atome : certaines voies α seront ouvertes, les autres, γ , fermées. Si l'énergie $\frac{\hbar^2}{2m} k_o^2$ de l'électron incident est telle que certaines énergies k_γ^2 soient négatives, ($k_\gamma^2 = - K^2$, $K^2 > 0$), les équations radiales correspondant à ces voies auront, en négligeant les termes de couplage, des solutions d'états liés à des énergies par exemple :

$$\frac{\hbar^2}{2m} K_1^2 , \quad \frac{\hbar^2}{2m} K_2^2 \ldots$$

c'est à dire pour les valeurs de l'énergie incidente telles que :

$$k_o^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E_\gamma - K_1^2 , \qquad (3)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} E_\gamma - K_2^2 ,$$

où E_γ est l'énergie de l'état γ . Ceci ne sera possible que si le potentiel $U_{\gamma\gamma}$ de l'état γ , en général toujours attractif, est suffisamment profond pour supporter ces états liés. Pour une de ces valeurs (3) de l'énergie incidente, il existera donc $\alpha + 1$ solutions dégénérées ; les α premières correspondront aux configurations des continuums des ions négatifs associés aux α voies ouvertes, la dernière à la configuration de l'état lié de l'ion négatif associé à l'état γ .

Alors, l'existence des termes de couplage entre voies fermées γ et voies ouvertes α ($k_\alpha^2 > 0$), engendre le mécanisme qui permet à ces états liés de s'autoioniser dans les voies ouvertes, suivant les produits de réaction correspondant à ces voies. Il en résultera une structure dans les sections efficaces correspondant à toutes les voies de sortie, dont l'importance dépendra de l'intensité du couplage correspondant. La figure suivante illustre ce processus d'excitation indirecte :
$i \rightarrow \alpha^* \rightarrow j$, qui modifie, à une énergie bien définie, la section efficace d'excitation de l'état j à partir de l'état i.

$$(H - E) \Psi = o$$

lorsqu'on lui applique les opérateurs P et Q, peut alors s'écrire sous la forme d'équations couplées :

$$P (H - E) (P + Q) \Psi = o$$
$$Q (H - E) (P + Q) \Psi = o$$

qui s'écrivent encore

$$P (H - E) P \Psi = - PHQ \Psi$$
$$Q (H - E) Q \Psi = -QHP \Psi$$

Dans ce dernier système, les membres de droite représentent le couplage entre voies ouvertes et fermées. Si ces termes sont annulés, les équations correspondantes sont découplées et représentent, la première, la diffusion dans les voies ouvertes, la seconde, le problème des états liés dans les voies fermées.

En résolvant formellement la seconde équation et en substituant la valeur de $Q \Psi$ ainsi obtenue dans la première, on obtient une équation unique pour P :

$$P \{ H - PHQ \frac{1}{Q (H - E) Q} QHP - E \} P\Psi = 0 \quad (a)$$

Dans cette équation, le terme P (H-E)P correspond à l'opérateur de "couplage "serré" que l'on aurait obtenu en ne gardant que les voies ouvertes dans le développement. L'autre terme, qui traduit l'effet des voies fermées sur la diffusion, a la forme d'un potentiel optique $V_{opt.}$. Si on développe ce terme de potentiel sur la base des fonctions propres de QHQ :

$$QHQ \quad \phi_n = E_n \quad \phi_n,$$

on obtient :

$$V_{opt.} = - \sum_n \frac{PHQ | \phi_n > < \phi_n | QHP}{E_n - E}$$

Donc, si l'énergie incidente E est inférieure à toutes les valeurs propres E_n, $V_{opt.}$ est nécessairement attractif et contribue à augmenter le déphasage.

En général, on trouve que l'opérateur QHQ possède un spectre discret et un continuum de valeurs propres qui commence

au seuil le plus bas du sous-espace des voies fermées. C'est ce spectre discret, qui physiquement correspond à un électron lié dans le champ de la cible excitée, qui sera cause des résonances de Feshbach, solutions de l'équation a. En effet, au voisinage d'une de ces valeurs discrètes E_s, l'équation a peut s'écrire sous la forme

$$(H'-E)\ P\psi = \frac{PHQ\ |\ \phi_s\ >\ <\ \phi_s\ |\ QHP\ |\ \psi\ >}{E - E_s} \qquad (b)$$

avec

$$H' = PHP + \sum_{n \neq s} \frac{PHQ\ |\ \phi_n\ >\ <\ \phi_n\ |\ QHP}{E - E_n}$$

Dans cette équation b, le membre de gauche représente les termes lentement variables avec l'énergie E, le membre de droite représente le terme du potentiel optique rapidement variable lorsque E passe par la valeur E_s. Les états liés, dans les voies fermées, provoquent donc des résonances de type Feshbach dans la solution des équations de couplage "serré".

D'autre part, les résonances "shape" couplées aux voies ouvertes, apparaissent dans l'opérateur PHP.

Ce formalisme, introduit en 1962 par Feshbach est très utilisé dans les calculs théoriques de diffusion d'électrons par des atomes ou des molécules puisque, suivant le problème à étudier, la résolution du système d'équations couplées peut être simplifiée par projection dans un sous-espace bien déterminé à l'aide des opérateurs P et Q convenablement choisis.

V.2. Propriétés analytiques de la matrice S.

W. Heisenberg[25] a montré, dès 1943, que la connaissance des propriétés analytiques de la matrice S était suffisante pour pouvoir prédire toutes les quantités observables dans un problème de diffusion.

Dans ce paragraphe, nous allons voir que les résonances sont étroitement associées aux pôles de la matrice S.

- Problème à une voie :

Dans ce cas, la matrice $S_l(k)$ qui représente le rapport

de l'amplitude de l'onde sortante à l'amplitude de l'onde incidente, est définie par les solutions de l'équation radiale :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l\,(l+1)}{r^2} + k^2 - U\,(r) \right] F_l\,(k, r) = 0 \qquad (4)$$

correspondant à l'onde partielle l et satisfaisant les conditions aux limites :

$$F_l\,(k, o) \simeq 0$$

$$F_l\,(k, r \to \infty) \simeq e^{-i(kr - l\,\pi/2)} - S_l\,(k)\, e^{i(kr - l\,\pi/2)} \qquad (5)$$

où dans ce cas $S_l\,(k) = e^{2i\,\eta_l\,(k)}$, (6)

k étant une variable complexe.

Si nous considérons le complexe conjugué de l'équation (4), cette équation à la forme asymptotique :

$$(7) \quad F_l^*\,(k, r) \simeq e^{i(k^* r - l\,\pi/2)} - S_l^*(k)\, e^{-i(k^* r - l\,\pi/2)}$$

qui n'est autre que le complexe conjugué de (5), puisque $l = l^*$.

En multipliant (7) par $S_l^{*\,-1}\,(k)$ on a donc :

$$S_l^*\,(k^*) = S_l^{-1}\,(k) \qquad (8)$$

Une deuxième propriété de S est obtenue en changeant le signe de k dans (4) :

$$S_l\,(-k) = S_l^{-1}\,(k) \qquad (9)$$

De ces deux dernières équations, on déduit que :

- $S_l\,(k)$ est unitaire
- Si $S_l(k)$ a un pôle à k, $S_l(k)$ a aussi un pôle à $-k^*$ et des zéros à k^* et $-k$.

A un pôle de $S_l(k)$, la forme asymptotique (4) de la fonction radiale s'écrit sous la forme :

$$F_l\,(k, r \to \infty) \sim e^{ikr} \qquad (10)$$

Cette relation (10) est la définition de Siegert [26] d'un état résonnant. Pour des valeurs de $k^2 < 0$, ($k^2 = -K^2$, K réel positif) cette relation devient :

$$F_l \sim e^{-kr} \qquad (11)$$

et correspond à la définition usuelle d'un état lié.

Lorsque Im.k > 0 , la fonction (10) est normalisable A partir de l'équation (1) et de sa complexe conjuguée, on sait que :

$$(k^2 - k^{2*}) \int | F_l(k,r) |^2 dr = 0 \qquad (12)$$

ce qui montre que si Im k > 0, Re k = 0 . Les pôles du demi-plan supérieur des k sont donc confinés sur l'axe imaginaire. Dans le demi-plan inférieur par contre, la fonction F_l n'est pas normalisable. Cependant, à partir des propriétés (5) et (6) de S_l on trouve que les pôles de S_l (k) ont lieu par paire, pour des valeurs de k symétriques par rapport à l'axe imaginaire négatif, ou bien se trouvent sur cet axe. La figure I.3. montre une distribution type des pôles de la matrice $S_l(k)$. L_1, L_2, L_3 représentent des états liés réels, V_1, V_2 des états liés virtuels, R_1, R_2 des pôles de résonance. Si un pôle tel que R_1 est proche et légèrement en-dessous de l'axe réel positif k, il doit jouer un rôle important dans la section efficace de diffusion aux valeurs voisines de l'énergie réelle comme l'a montré explicitement Humblet [27].

- Problème à plusieurs voies :

Lorsque le problème, tel qu'il est rencontré dans l'approximation du couplage "serré" par exemple, est à plusieurs voies couplées entre elles, il est nécessaire de définir une matrice de diffusion S^{ou} correspondant aux voies ouvertes. En supposant un problème à M voies couplées dont M sont ouvertes, cette matrice S^{ou} sera définie par les conditions aux limites des fonctions $F_{ij}(r)$ qui décrivent le mouvement de l'électron diffusé, l'indice i spécifiant les éléments de chaque solution et j les éléments de solutions indépendantes.

Dans le cas particulier de la diffusion d'électrons par des atomes d'hydrogène, pour lequel chaque voie ne contient asymptotiquement que deux particules, ces conditions aux limites ont la forme :

$$F_{ij}(0) = 0 \qquad i = 0 \ldots, M \qquad j = 0 \ldots, M_o$$

$$F_{ij}(r \to \infty) \sim k_i^{-1/2} \left[\exp.(-i(k_i r - l\,\pi/2))\,\delta_{ij} - S_{ij}^{ou} \exp(i(k_i r - l\,\pi/2)) \right]$$

$$i = 0 \ldots, M_o \qquad j = 0 \ldots, M_o$$

$F_{ij}\ (r \to \infty\ ) \sim N_{ij} \exp(-k_i r)$, $k_i = {}^{'}ik_i$,

$i = M_o + 1 \ldots M \quad j = 0 \ldots M_o$

N_{ij} étant un facteur de normalisation. S^{ou}_{ij} est une matrice $M_o x M_o$ dont chaque élément sera fonction du k_i correspondant. Les énergies K_i^2 de chaque voie sont reliées à l'énergie totale E du système par la relation :

$$E_{Ryd} = k_i^2 + \varepsilon_i \quad , \quad i = 0 \ldots M_o \qquad (14)$$

où ε_i est la somme des énergies internes des deux particules en collision dans la voie i, et E est exprimée en Rydberg.

La matrice S^{ou} a les mêmes propriétés analytiques que la matrice S à une voie :

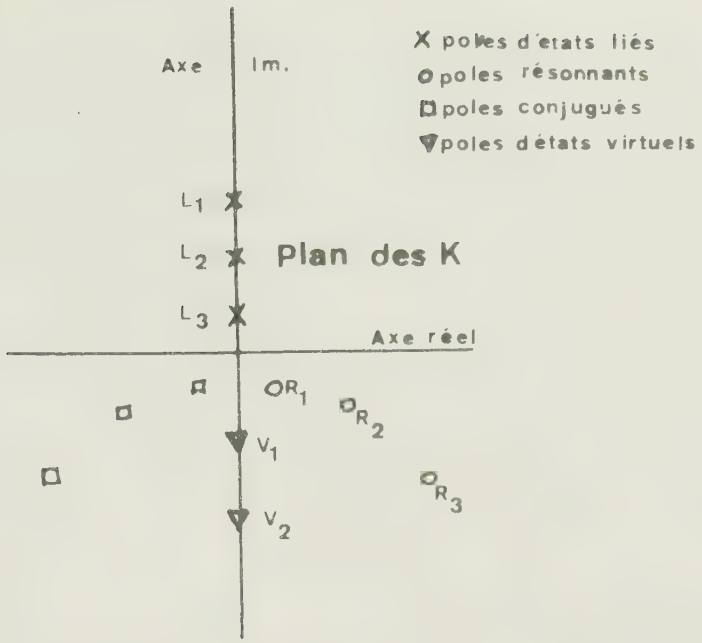
$$S^{ou\dagger}\ S^{ou} = 1 \quad \text{et} \quad S^{ou} = S^{T}_{ou} \qquad (15)$$

où $S^{\dagger}$ et S^{T} désignent respectivement l'hermitique conjugué et la transposée de S.

Cependant lorsque l'on considère un problème à plusieurs voies, il n'existe plus de variable en fonction de laquelle S est à valeur unique : la condition aux limites (13) qui définit la matrice S^{ou} est fonction de k_i. Donc chaque terme de cette matrice peut s'exprimer uniquement en fonction de k_o, si l'ambiguité sur les signes des relations :

(16) $k_i = \pm (k_o^2 + \varepsilon_o - \varepsilon_i)^{1/2} \ldots k_M = \pm (k_o^2 + \varepsilon_o - \varepsilon_M)^{1/2}$

est levée, $\varepsilon_i - \varepsilon_o$ étant l'énergie séparant les deux états correspondant aux voies i et o. Ces signes peuvent être choisis de 2^{M-1} façons différentes et la matrice S^{ou} ne peut être rendue à valeur unique qu'en introduisant 2^{M-1} feuillets dans le plan des k_o ou encore 2^M feuillets dans le plan des énergies $E = k^2$, exprimées en Rydberg. La figure I.4. donne un exemple du plan des énergies où toutes les coupures sont conventionnellement choisies allant de $k_i = 0$ ($E_i = 0$) vers les $E = +\infty$, le long de l'axe réel. La région de diffusion physique se trouve le long du bord supérieur de tous les feuillets correspondant aux valeurs de l'énergie E pour lesquelles $\mathrm{Re}\,k > 0$, $\lim (\mathrm{Im}\,k) \to 0$.



structure analytique de S en l'absence de couplage avec une seconde voie

Fig.I.3

Fig.I.4

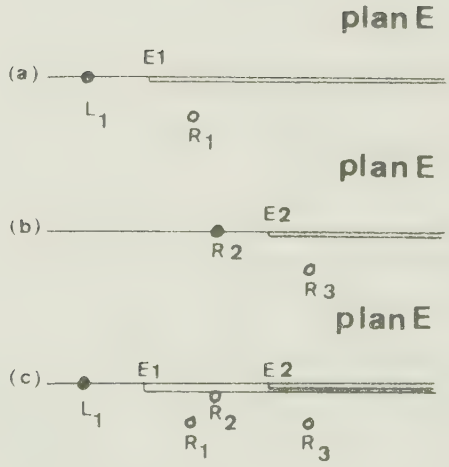


Fig.I.5

Sur le feuillet physique obtenu par continuation de la région physique en évitant de croiser une coupure, tous les k_i ont des parties imaginaires positives. Donc à un pôle de S du feuillet physique, la fonction d'onde est normalisable et donc les pôles du feuillet physique doivent se trouver à des énergies réelles inférieures au seuil le plus bas.

Comme exemple, considérons le cas de deux voies couplées et schématisé par la figure I.5. En l'absence de couplage la matrice S est diagonale et a des pôles dans S_{oo} (k_o) (fig. I.5.a)et dans $S_{11}(k_1)$ (Figure I.5.b). La présence du potentiel de couplage entraîne deux conséquences :

- les pôles de chaque élément S_{oo} et S_{11} ont lieu dans tous les éléments de la matrice S (Peierls 1959) et en particulier S_{oo} possède les pôles primitivement trouvés dans S_{11}.

- les pôles se déplacent dans le plan complexe E et la condition d'unicité entraine que les pôles qui, en l'absence de couplage se trouvent sur l'axe réel des E à une énergie $E > E_o$ se déplacent sur un feuillet non-physique de E (correspondant au demi-plan inférieur des k_o).

La situation, dans le cas d'un couplage faible, est alors illustrée par la fig. I.5.c. : on trouvera deux types de résonance :

- la résonance R_1 qui a lieu dans la voie o lorsque le couplage est nul, est maintenant fortement couplée à cette voie qui est sa voie de sortie. De même la résonance R_3 est fortement couplée à la voie 1 qui sera sa voie de sortie.

C'est ce type de résonance qui, dans le paragraphe I.B.4 a été appelé "shape".

- Par contre la résonance R_2 est, en l'absence de couplage, un état lié dans la voie 1 : elle correspond à une résonance de Feshbach dont la voie de sortie ne peut être que la voie 0. Sa largeur, qui dépend de l'intensité du couplage entre les voies 0 et 1, sera généralement faible.

V.3. Prédictions sur la position et la largeur d'une résonance.

Dans l'approximation du couplage "serré", la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la présence d'une résonance est de calculer la dépendance en énergie du déphasage et de noter l'énergie à laquelle ce déphasage croit rapidement en passant par $\pi/2$.

Puisqu'une résonance correspond souvent à une onde partielle particulière, il est utile de séparer le déphasage total, que subit l'électron incident lors de la collision, en deux parties :

- le déphasage de potentiel η_{pot} obtenu en extrapolant à travers la région de résonance, le déphasage lentement variable en dehors de la région de résonance.
- La contribution au déphasage due à la résonance : η_{res}

$$\eta = \eta_{pot} + \eta_{res} \qquad (17)$$

Considérons alors le problème à une voie (approximation à un état) les matrices de diffusion S, de réactance K, de transition T, reliées entre elles par les relations

$$S = \frac{1 + ik}{1 - ik} \quad , \quad T = S - 1 \qquad (18)$$

sont dans cette approximation reliées au déphasage η_ℓ (E) de l'onde partielle l par :

$$S_l = \exp(2i\ \eta_l\ (E)) \qquad (6)$$

$$K_l = tg\ \eta_l\ (E) \qquad (19)$$

et dans ce cas, la fonction radiale $F_l(r)$ décrivant le mouvement d'un électron incident de moment cinétique l peut se mettre sous la forme :

$$(20) \quad F_l\ (r \to \infty) \simeq \exp.\ (-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l)) - \exp.(i(kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l)$$

on peut alors définir les fonctions :

$$A_l\ (E) = i^l \exp\ (-i\ \eta_l(E)) \qquad (21)$$

comme étant des fonctions complexes de la variable complexe E, $\eta_l(E)$ étant une fonction réelle de E complexe.

La relation (20) peut alors se mettre sous la forme :

$$F_l(E,r) \sim A_l(E)e^{-ikr} - A_l^*(E)e^{ikr} \qquad (22)$$

A_l^* étant la fonction conjuguée de A_l.
Pour un état quasi-lié, qui ne correspond donc qu'à des ondes sortantes il faut :

$$A_l(E) = 0 \qquad (23)$$

et ceci à l'énergie :

$$E = E_{res} - \frac{1}{2} i\Gamma \qquad (24)$$

où existe un pôle de résonance.

En développant alors $A_l(E)$ et $A_l^*(E)$, au voisinage de leur zéro, en série de Taylor, on obtient :

$$(25) \quad A_l(E) \simeq A_l(E_{res}-i\,\Gamma/2) + a_l(E-(E_{res}-i\,\Gamma/2)) + \ldots$$

$$(26) \quad A_l^*(E) \simeq A_l^*(E_{res}+i\,\Gamma/2) + a_l^*(E-(E_{res}+i\,\Gamma/2)) + \ldots$$

et comme dans chacune de ces expressions le premier terme du développement est nul on obtient pour F_l, l'expression :

$$F_l(E,r) \simeq (E-(E_{res}-i\Gamma/2))a_l e^{-ikr} - (E-(E_{res}+i\,\Gamma/2))a_l^* e^{ikr} \simeq i\Gamma\, a_l^* e^{ikr}$$

lorsque $E = E_{res}-i\,\Gamma/2$

En comparant cette forme asymptotique de $F_l(r)$ au voisinage de l'énergie de résonance à la forme asymptotique (20), on obtient pour le déphasage total η_l de l'onde l :

$$\exp(2i\,\eta_l) = \exp(i\,\pi\,l)\,\frac{a_l^*}{a_l}\,\frac{E-E_{res}-i\,\Gamma/2}{E-E_{res}+i\,\Gamma/2} \qquad (29)$$

En définissant le déphasage de potentiel η_{lpot} par :

$$\eta_{lpot} = \frac{a_l^*}{a_l}\exp(i\,\pi\,l) \qquad (30)$$

on obtient, d'après la relation (17), le déphasage résonnant η_{lres} par l'expression :

$$\exp(2i\,\eta_{lres}) = \frac{E - E_{res} - i\,\Gamma/2}{E - E_{res} + i\,\Gamma/2} \qquad (31)$$

qui peut encore s'écrire sous la forme :

$$\operatorname{cotg}\,\eta_{lres} = \frac{E_{res} - E}{1/2\,\Gamma}$$

soit :

$$\eta_{lres} = - \text{Arc cotg} \frac{E - E_{res}}{\Gamma / 2} \qquad (32)$$

A partir de ce dernier résultat, on remarque que η_{res} croît de Π radians lorsque l'énergie E passe par une valeur d'énergie de résonance E_{res}, et ce d'autant plus rapidement que Γ est petit.

L'interprétation physique de la fonction d'onde résonnante est alors évidente : la fonction d'onde de l'électron libre a une dépendance du temps de la forme :

$$\psi = \psi \quad (t=0) \exp \left(-i \left(E_{res} - \frac{i\Gamma}{2}\right) \frac{t}{\hbar}\right) \qquad (33)$$

qui correspond à une dépendance du temps de la densité de probabilité de trouver la particule dans un état quasi-stationnaire, à l'énergie $k^2_{res} = E_{res} - \frac{i\Gamma}{2}$, de la forme :

$$| \psi |^2 = | \psi \quad (t=0) |^2 \exp \left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \tau = \frac{h}{\Gamma} \qquad (34)$$

La quantité τ est le temps de vie de l'état résonnant et Γ sa largeur à mi-hauteur de la résonance.

A partir des formules (17) et (32) donnant le déphasage, il est possible de faire un certain nombre de remarques :

- dans le cas traité ici (une seule voie), la matrice de transition T est donnée par la relation :

$$(35) \quad T = \exp(2i \quad \eta_l) - 1$$

$$= \exp(2i \eta_{pot}) \cdot (\exp(2i \quad \eta^i_{res}) - 1 + (\exp(2i \quad \eta^l_{pot}) - 1)$$

La section efficace partielle correspondante, obtenue en calculant le carré du module de la matrice T, est donc composée d'un terme d'interférence proportionnel à :

$$(36) \quad \sigma^l_{int} = \sin \eta^l_{pot} \sin \eta^l_{res} \cos(\eta^l_{pot} + \eta^l_{res})$$

qui est responsable (Fig. I.6) de la dissymétrie des pics résonnants de la section efficace.

- après intégration sur tous les angles (théorie des

ondes partielles), la section efficace résonnante, correspondant à l'onde l en résonance, est donnée par l'expression :

$$(37)\quad \sigma^{l}_{res} = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \eta^{l}_{res} = \frac{4\pi}{k^2} \frac{(1/2\ \Gamma)^2}{(E-E_{res})^2 + (1/2\ \Gamma)^2}$$

qui est la formule de Breit et Wigner [28] pour un niveau.

- La position E_{res} d'une résonance est définie comme l'énergie pour laquelle :

$$(38)\quad \eta_{res} = (2n + 1)\ \pi/2$$

Lorsque $E = E_{res} \pm \Gamma/2$, σ^{l}_{res} est égale à la moitié de sa valeur maximum, Γ sera dans la largeur à mi-hauteur de la partie résonnante de la section efficace.

- L'expression (35) de la matrice T peut encore s'exprimer sous la forme :

$$t = 2i\, e^{i\eta^{l}} \sin \eta^{l}_{pot} (\cot g\ \eta^{l}_{res} + \cot g\ \eta^{l}_{pot}) \sin^2 \eta^{l}_{res}$$

La section efficace de l'onde partielle correspondante est alors donnée par :

$$(39)\quad \sigma^{l} \propto |T|^2 = 4\pi \sin^2 \eta^{l}_{pot} \frac{(\varepsilon + q)^2}{1 + \varepsilon^2}$$

dans laquelle :

$$(40)\quad \varepsilon = -\cot g\ \eta_{res} = \frac{E - E_{res}}{\Gamma/2}$$

et $q = -\cot g\ \eta_{pot}$ est appelée index de profil.

La figure I.7 schématise le profil d'une résonance en fonction des paramètres q et $\frac{(\varepsilon + q)^2}{1 + \varepsilon^2}$

Il faut noter que $\sin^2 \eta_{pot}$ est directement relié à σ^{l}_{pot}, section efficace de diffusion de potentiel de l'onde partielle résonnante l. La section efficace totale σ sera donc égale à σ^{l}, donnée par l'expression (39), plus des contributions σ_b des autres ondes partielles non résonnantes [24] :

$$\sigma = \sigma^{l}_{pot} \frac{(\varepsilon + q)^2}{1 + \varepsilon^2} + \sigma_b \qquad (41)$$

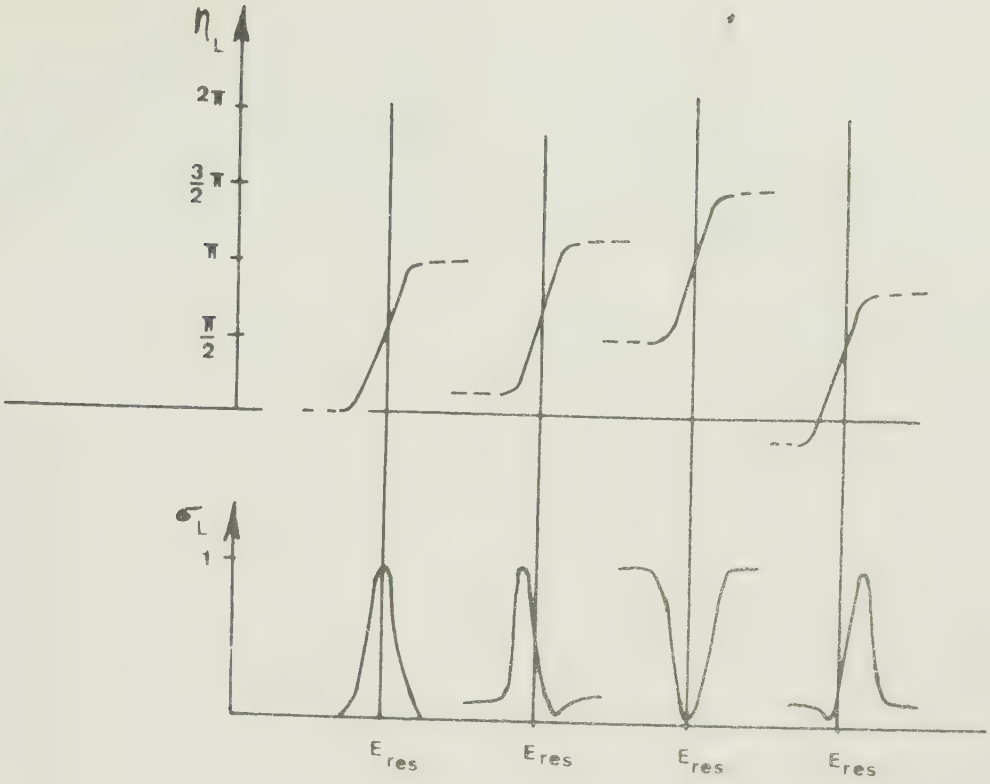

η_L
2π
$\frac{3}{2}\pi$
π
$\frac{\pi}{2}$
σ_L
1
E_{res}
E_{res}
E_{res}
E_{res}

Fig.I.6

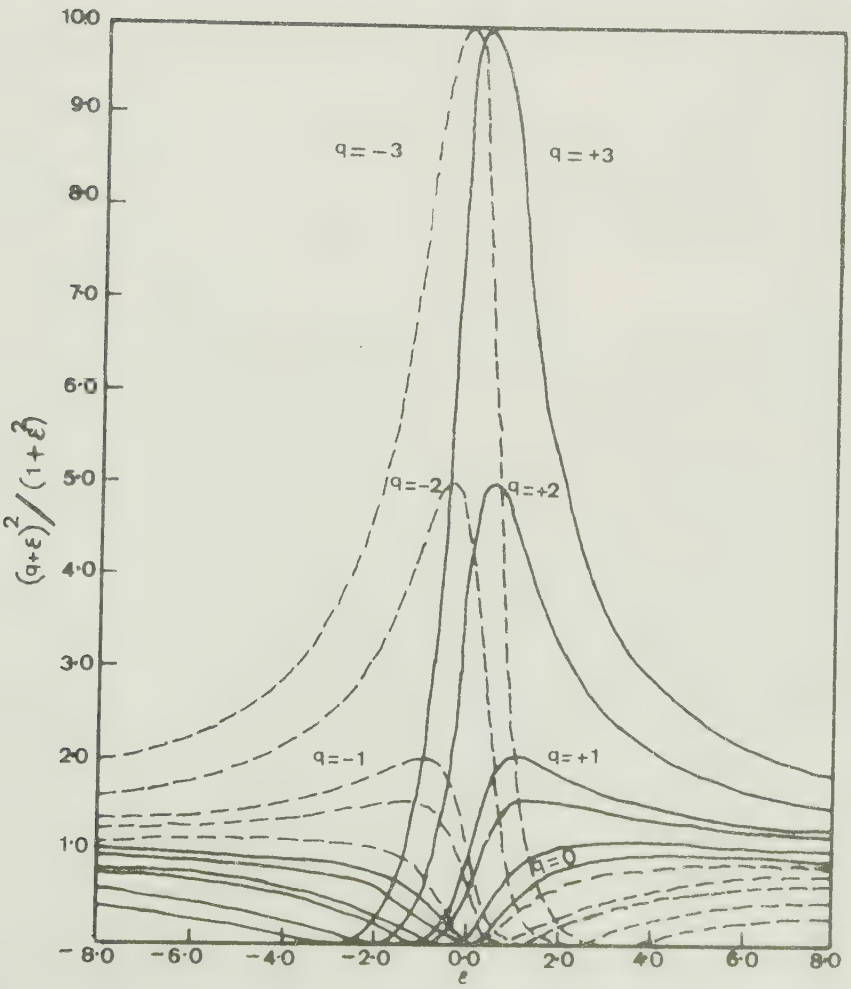

100
9·0
8·0
7·0
6·0
5·0
4·0
3·0
2·0
1·0
$(q+\epsilon)^2/(1+\epsilon^2)$
q=−3
q=+3
q=−2
q=+2
q=−1
q=+1
q=0
−8·0
−6·0
−4·0
−2·0
0·0
2·0
4·0
6·0
8·0
ϵ

Fig.I.7

Enfin le maximum et le minimum de la structure résonnante, qui apparaît dans la section efficace totale σ, sont obtenus en différentiant l'expression (41) par rapport à ε et se trouvent respectivement a q^{-1} et q . C'est donc dire que ni le maximum, ni le minimum de la structure ne se trouvent à l'énergie E_{res}.

V.4. Résultats de l'approximation du couplage "serré"

En conclusion, le modèle utilisé jusqu'ici pour décrire les états propres ψ (E) d'un système atomique est le modèle de la "particule indépendante", suivant lequel chaque électron se trouve sur une orbitale bien particulière. Ce modèle très simple ne peut prédire les propriétés des états de Siegert. L'approximation du couplage "serré" peut être interprétée comme étant une méthode servant à mélanger les différentes configurations de ce modèle à particule indépendante : une configuration initiale est construite en donnant aux N électrons atomiques des orbitales à un électron, connues, le mouvement de l'électron incident étant décrit par une fonction inconnue $F_1(r,E)$. Une deuxième configuration est alors construite en redistribuant les N électrons parmi une nouvelle série d'orbitales, une nouvelle fonction $F_2(r, E)$ étant affectée au N + 1ème électron et ainsi de suite. Les différentes configurations ainsi construites sont mélangées en injectant une combinaison linéaire dans l'équation de Schrödinger et la méthode consiste à résoudre le système ainsi obtenu pour trouver les F_i (r,E).

Les approximations du couplage "serré" et des orbitales polarisées (ces dernières encore peu utilisées dans les cas inélastiques) sont les seules méthodes permettant de calculer, au voisinage des seuils, les sections efficaces de diffusion d'électrons par des systèmes atomiques. La complexité de ces méthodes entraîne des calculs qui dépassent rapidement la capacité des ordinateurs actuels. En fait, l'application de ces approximations est limitée aux premiers états d'excitation, électronique dans le cas d'atomes (H[15], He[16], O, C, N[29, 30, 31]), vibrationnelle dans le cas de molécules.

Bien que les résultats expérimentaux soient peu nombreux, l'approximation du couplage "serré" a été souvent utilisée sur l'hydrogène atomique, dont les fonctions d'onde sont connues exactement. Les résultats en ont été analysés dans des articles de revue [5], [6]. La convergence des sections efficaces d'excitation des états 2s et 2p a été étudiée par Burke [32] qui a montré que, même en incluant les 5 premiers états de H dans le développement, les contributions des états négligés sont encore importantes. Taylor et Burke [17] ont alors étudié l'approximation à trois états (1S, 2S, 2p) en incluant dans le développement des termes de corrélation, et ont obtenu des sections efficaces 25 % plus faibles que celles obtenues par un calcul de couplage serré à trois états. Ainsi le couplage avec les états négligés et les effets de corrélation jouent un rôle certain dans les valeurs absolues des sections efficaces obtenues. Mais les résultats obtenus par un développement sur "trois états", avec [17] ou sans [32] termes de corrélation, ou sur "six états" [15] conduisent à des sections efficaces qui ont la même forme, et sont en accord avec les résultats expérimentaux [33]. Une des caractéristiques importantes de ces sections efficaces est due au potentiel dipolaire provoqué par la dégénérescence des états 2S et 2p. Cette interaction particulière bien décrite par la théorie de la "portée effective" [34, 35] qui sera rapidement décrite dans le paragraphe suivant, donne naissance à des résonances juste en-dessous du seuil de l'état 2s, et provoquent une section efficace des états 2s et 2p finie au seuil. Les calculs, faits en utilisant l'approximation du couplage "serré", rendent compte correctement de ces comportements au voisinage des seuils, comportements qui ont été expérimentalement vérifiés [36], [33].

Cette approximation, testée sur l'hydrogène atomique, a été abondamment utilisée pour calculer les sections efficaces de l'Helium, bien que les fonctions d'ondes exactes de cet atome ne soient pas connues. En fait l'Hélium est l'atome le plus simple

présentant deux séries distinctes d'états excités, singulet et triplet, ce qui rend son étude particulièrement intéressante, comme le confirme la masse de résultats expérimentaux existants.

Dès 1955, l'approximation des "ondes déformées" a été appliquée à l'excitation des états n=2 de l'helium par Massey et Moiseiwitch [37] qui ont calculé les sections efficaces d'excitation des états 2^3S et 2^1S en négligeant le couplage entre ces deux états. Ainsi ils ont pu mettre en évidence un grand pic (résonnant) près du seuil de l'état 2^3S (expérimentalement connu par les travaux de Maier et Leibnitz) mais n'ont pu déterminer un pic semblable au seuil de l'état 2^1S, le couplage négligé étant trop important.

Puis Mariott [38] a le premier utilisé l'approximation du couplage "serré"à 2 états, mais a obtenu des résultats décourageants,le couplage négligé avec les états 2^3P et 2^1P étant encore très important.

De nombreux calculs de couplage "serré" ont été ensuite entrepris jusqu'au dernier en date [16] comprenant 5 états dans le développement (l'état fondamental et les 4 états n=2) et dont les résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Des résonances du type Feshbach en-dessous du seuil de l'état 2^3S, les autres, du type "shape", au-dessus, formant une série correspondant à des moments cinétiques L=0,1,2,3 de l'ion négatif temporaire formé, leur position et leur largeur augmentant avec L. Comme nous le verrons dans le chapitre V, ces résonances augmentent considérablement les sections efficaces d'excitation de ces états.

L'approximation du couplage "serré", appliquée à l'helium fournit donc des sections efficaces correctes, mais ne permet pas de séparer les contributions directes et résonnantes lorsque des résonances se trouvent au-dessus ou entre des niveaux excités. Cependant, il semble que la contribution résonnante soit plus forte pour l'excitation de l'état 2^3S que celle de l'état 2^1S.

De toute façon, ces calculs ne donnent aucune explication quant aux relativement grandes sections efficaces des états triplets par rapport à l'excitation des autres états lorsque le processus n'est pas résonnant.

Donc aucune explication ne peut être donnée au fait que comme le montre la partie expérimentale de ce travail, le processus d'échange favorise, à basse énergie, les transitions accompagnées d'un changement de multiplicité, si ce n'est en faisant intervenir l'interaction entre spins.

L'approximation du couplage "serré" qui a donné d'excellents résultats dans l'hélium, a l'inconvénient de fournir un résultat global et de masquer la contribution des différents processus qui entrent en jeu. Seule la théorie de la portée effective, adaptée au problème de diffusion atomique, permet une séparation entre parties résonnante et directe. Donc cette théorie sera particulièrement importante lorsque son domaine d'application, pour le moment limité au cas particulier de la diffusion d'électrons par des atomes d'hydrogène, aura été généralisé à la diffusion par des atomes dont les états ne sont pas dégénérés.

VI. Théorie de la portée effective.

A l'origine, cette théorie a été développée en physique nucléaire [39], pour résoudre le problème de la diffusion élastique nucleon-nucléon à tres basse énergie, et n'est donc valable, sans modifications, que pour des interactions de courte portée.

Si l'on considère le problème - le plus simple - à une voie, il lui correspond une équation radiale du type :

$$(42)\quad u_l''(r) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) \right] u_l(r) = 0, \quad u_l(0) = 0$$

dont les formes asymptotiques, dans la région de l'espace où $V(r) = 0$, peuvent s'écrire :

$$(43a)\quad u_l(r \to \infty) \simeq b\, e^{-ikr} + c\, e^{ikr} \qquad \text{si } k^2 > 0$$

$$(43b)\quad u_l(r \to \infty) \simeq b\, e^{|\kappa| r} + c\, e^{-|\kappa| r} \qquad \text{si } \kappa^2 < 0,$$

et dans le cas d'une voie, la matrice de diffusion $S = \frac{c}{b}$ se

réduit à un seul élément :

$$(44) \qquad S = \frac{c}{b} = e^{2i\eta_l(k)}$$

Au voisinage de $k^2 = 0$, en appliquant le théorème du wronskien à l'équation radiale (42), on obtient une expression du déphasage $\eta_l(k)$ de l'onde partielle l élastiquement diffusée :

$$k^{2l+1} \operatorname{cotg} \eta_l(k) \simeq -\frac{1}{a_l} + \frac{1}{2} P_{ol} k^2 + (k^4)$$

dans laquelle a, longueur de diffusion, et P_o portée effective sont deux paramètres de la cible qui, s'ils sont connus, permettent d'obtenir le déphasage η et donc la section efficace au seuil et à son voisinage.

Supposons alors qu'il existe une résonance qui, comme on l'a vu, correspond à un pôle simple de la matrice $S=\frac{c}{b}$. Au voisinage de ce pôle, $c \gg b$, ce qui correspond bien à une onde incidente capturée dans un état lié. La "matrice" S, exprimée en fonction de la "matrice" de réactance K ($S = \frac{1+ik}{1-ik}$, $K = \operatorname{cotg} \eta_l$) peut s'exprimer en fonction de a et P_o :

$$(46) \qquad S(k) = k(K^{-1} + i)\left(-\frac{1}{a} + \frac{1}{2} P_o k^2 - ik\right)^{-1}$$

Donc cette théorie prédit que, dans le problème à une voie, S a des pôles aux valeurs k_1 et k_2 de k, qui annulent le dénominateur de l'expression (46). Dans le cas de potentiels attractifs pour lesquels $P_o < |a|$, ces valeurs k_1 et k_2 :

$$(47) \qquad \begin{aligned} k_1 &\simeq i\left(\frac{2}{P_o} + \frac{1}{a}\right) \\ k_2 &\simeq -\frac{i}{a} \end{aligned}$$

sont purement imaginaires et correspondent donc bien à des états liés.

D'autre part, au voisinage de la résonance, le coefficient c de (43b) est égal au résidu r_1 du pôle d'état lié :

$$(48) \qquad r_1 = \left(-\frac{1}{a} + \frac{1}{2} P_o k_1^2 + ik\right)(k_1 - k_2)^{-1}$$

Ces équations (47) et (48) relient donc la longueur de diffusion a et la portée effective P_o à la position et à la largeur d'un pôle d'état lié de S.

En résumé, si l'équation radiale est résolue comme un problème à valeurs propres, la solution numérique fournit les valeurs r_1 et k_1 à partir desquelles on peut calculer a et P_o et donc la section efficace de diffusion. Ce qui revient à dire que les états liés donnent des informations sur la diffusion et vice versa : à partir de l'équation (42) il est possible d'extrapoler une section efficace à travers un seuil pour lequel $k^2 = 0$. L'approche liée à la diffusion correspond à la méthode du défaut quantique ; l'extrapolation des résultats de diffusion en-dessous d'un seuil d'excitation correspond à la méthode de la matrice M, ces deux techniques étant équivalentes.

Dans le cas de N voies couplées (chacune contenant asymptotiquement 2 particules), on sait qu'il n'est pas possible d'exprimer la matrice S sous la forme d'un développement en puissances de K^2 au voisinage d'un seuil, puisqu'au seuil ($k^2=0$) cette matrice possède un point de branchement.

Cependant, toujours dans le cas d'interactions à courte portée, la dépendance en énergie du déphasage η_l est donnée, au seuil élastique, par :

$$(49) \quad tg \ \eta_l (k) = k^{2l+1}$$

si bien que :

$k^{2l+1} \cot g \ \eta_l (k) \rightarrow C^{ste}$, lorsque $k^2 \rightarrow 0$: il n'y a pas de point de branchement.

Dans le cas d'un problème à N voies, cette grandeur $k^{2l+1} \cot g \ \eta_l$ se généralise en une matrice M et les pôles de la matrice S sont alors donnés par les racines de l'équation séculaire :

$$(50) \qquad \det \{ M(k) - ik^{2l+1} \} = 0 \ .$$

Ross et Shaw [40] ont montré que les amplitudes M_{ij} peuvent à nouveau se développer en série de puissances de k^2 :

$$(51) \quad M_{ij} (k^2) \ a_{ij} + b_{ij} k^2 + c_{ij} k^4 + O(k^6)$$

dans laquelle les paramètres a_{ij}, b_{ij}... sont la généralisation "multivoie" de la longueur de diffusion et de la portée effective.

Ce raisonnement, valable pour des interactions à courte portée n'est donc pas applicable aux problèmes de diffusion atomique dans lesquels les interactions multipolaires à longue portée de la forme $r^{-\lambda-1}$ sont très importantes, sauf dans le cas où les termes dipolaires ($\lambda = 1$) sont prépondérants. Alors, en effet, il est possible de se ramener à une équation radiale matricielle du type (42) :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1) + C}{r^2} + k^2 \right] U(r) = 0 \qquad (52)$$

dans laquelle C représente les coefficients de la partie dipolaire, et la théorie de la portée effective est applicable.

Gailitis et Damburg [34], [35] ont appliqué ce raisonnement à la diffusion d'électrons par des atomes d'hydrogène, dont les états excités 2s et 2p sont dégénérés. Dans ce cas, et dans l'approximation à trois états 1s-2s-2p, l'exposant λ des termes multipolaires prend les valeurs du tableau suivant :

	1sL	2sL	2p|L-1|	2p|L+1|
1sL	0	-	1	1
2sL	-	0	1	1
2p|L-1|	1	1	0,2	2
2p|L+1|	1	1	2	0,2

En ne retenant que les interactions dipolaires couplant les voies dégénérées 2s-2p et en négligeant les termes dipolaires couplant les voies 1s-2p et les termes quadripolaires de la voie 2 p, l'équation radiale se réduit bien à la forme (52) où les coefficients C de (53) correspondant à la partie dipolaire, ont été calculés par Seaton [41].

En introduisant une matrice A qui diagonalise le numérateur du terme en r^{-2} de l'équation (52) on obtient alors, dans la région asymptotique, l'ensemble d'équations <u>non</u> couplées :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\gamma}{r^2} + k^2 \right] \left[A^{-1} u(r) \right] = 0 \qquad (53)$$

Posant $\gamma = \mu(\mu+1)$, Gailitis et Damburg ont alors montré que la matrice M s'exprime en fonction de la matrice de diffusion S, sous la même forme que dans le cas d'interactions à courte portée, et que cette matrice M se développe en série de puissances de k^2 à condition de remplacer l par un moment cinétique effectif μ. Les étapes du calcul de Gailitis et Damburg [35] et de Burke [42],

pour obtenir une valeur extrapolée de la section efficace, sont alors :

a) le choix du seuil : $k_S^2 = 0$

b) Pour $k_S^2 > 0$, résoudre l'équation radiale, par l'approximation du couplage "serré", pour autant de valeur d'énergie que de nombre de termes retenus dans le développement de M.

c) Remplacer les valeurs de $M_{ij}(k^2)$ dans ce développement afin d'obtenir les coefficients a_{ij}, b_{ij} ...

d) Utiliser ce développement pour calculer M_{ij}^2 en-dessous du seuil ($k_S^2 < 0$).

e) A partir de cette valeur extrapolée, calculer les valeurs des matrices T et S.

Les valeurs propres, solutions de l'équation (53) donnent alors les états liés. Ces solutions ont été étudiées par Landau et Lifshitz [43] : lorsque $\gamma < 1/4$, c'est-à-dire lorsque $\mu + 1/2$ est imaginaire, le spectre discret de l'équation (53) contient un nombre infini de niveaux d'énergie négative.

Dans le problème e-H, pour L=0, Seaton (41) a donné les valeurs propres de $\gamma = 1^{\pm} (37)^{1/2}$. Donc la valeur $1-(37)^{1/2}$ remplit la condition pour qu'il existe un nombre infini d'états liés qui se transforment en une infinité de résonances lorsque l'on tient compte du couplage.

Comme la détermination du nombre d'états liés dans le problème 2s-2p est indépendante du spin, il doit y avoir une infinité de résonances dans les états singlet et triplet du système total.

De plus, la matrice de transition T est alors proportionnelle à :

$$k^{2\mu+1}$$

et, μ étant complexe, la section efficace correspondante sera finie au seuil et oscillera à partir de celui-ci. Ces résultats théoriques ont été expérimentalement vérifiés [44], [33].

VIII. Théorie de Kapur-Peierls.

Les théories décrites dans les paragraphes précédents

s'appuyaient sur la définition d'une résonance telle que l'avait faite Siegert : la condition aux limites, décrivant l'état résonnant (équation 10) contenait la même valeur complexe de k que dans l'équation différentielle (4) décrivant la diffusion d'un électron de moment angulaire l par un potentiel V(r). Dans cette approche, l'énergie de résonance est incluse dans la condition aux limites de l'onde sortante correspondant à un état résonnant. De ce fait, le calcul des états résonnants est compliqué, et surtout, les différents états de Siegert ne sont pas orthogonaux entre eux. Ces difficultés ont été surmontées par une autre définition des états résonnants proposée par Kapur et Peierls [45]. Dans cette théorie, la valeur de k contenue dans la condition aux limites, correspond à l'énergie réelle. Alors l'état résonnant de l'onde s est défini par :

$$\left.\begin{array}{l} \phi_n(0) = 0 \\ \dfrac{d\phi_n}{dr} - ik\,\phi_n \Big|_{r=R} = 0 \end{array}\right\}$$

où le potentiel est supposé s'annuler pour des valeurs de r > R. Le défaut de cette méthode est de conduire à une expression de la section efficace dépendant explicitement et implicitement de l'énergie et de la valeur R choisie, au-delà de laquelle la fonction d'onde correspond à une onde sortante.

Cette méthode a été appliquée récemment à la diffusion e-H et e-N_2 par Herzenberg et Mandl [46,47]. Une modification du formalisme, permettant d'éviter aux résultats de dépendre de la valeur de R, dépendance qui, pour les problèmes atomiques présentant des interactions multipolaires à longue portée, cause de sérieuses restrictions, a été étudiée par Herzenberg et Kwok [48, 49] ; enfin cette méthode a été utilisée pour calculer la résonance e-He à 19,3eV par Kwok et Mandl [50].

IX. Théorie des résonances dans la diffusion électron-molécule

Dans cette théorie, la simplification la plus importante est l'approximation de Born Oppenheimer (B-O) qui permet de

séparer les mouvements nucléaire et électronique. Cette approximation est basée sur le fait que, les noyaux ont un mouvement très lent comparé au mouvement des électrons. Dans ce cas, en première approximation, il est possible de négliger le mouvement nucléaire dans le calcul du mouvement électronique. Le noyau se déplace alors dans un champ électronique qui s'ajuste continûment.

L'équation de Schrödinger, qui décrit le système complet, est :

$$\left[\sum_i \hbar^2/2Mi \quad \nabla^2_{Ri} - \sum_j \hbar^2/2m \, \nabla_{rj} + V(Ri, rj) - E \right] \Psi (Ri, rj) = 0$$

dans laquelle R_i sont les coordonnées nucléaires

r_j sont les coordonnées électroniques

M_i est la masse du noyau

$V(R_i rj)$ est l'interaction électrostatique totale des électrons et du noyau. L'approximation de BO est obtenue en résolvant cette équation en négligeant les termes d'énergie cinétique nucléaire supposés petits, puisque fonction de M_i^{-1} :

$$\left[- \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{r_j} + V(r_i\, r_j) - E_n(R_i) \right] \phi_n (R_i, r_j) = 0$$

où les fonctions propres dépendent paramétriquement des coordonnées nucléaires R_i. La fonction d'énergie $E_n(R_i)$ est alors utilisée comme fonction potentielle du mouvement nucléaire qui satisfait à l'équation :

$$\left[- \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla^2_{R_i} + E_n(R_i) - E_{n\gamma} \right] \chi_{n\gamma} (R_i) = 0$$

où le nombre quantique γ représente l'état vibrationnel et rotationnel du noyau et $E_{n\gamma}$ est l'énergie totale du système. Ces deux dernières équations reviennent à approcher la fonction d'onde totale Ψ par :

$$\Psi \simeq \phi_n (R_i, r_j) \quad \chi_{n\gamma} (R_i)$$

Dans le problème de diffusion d'électrons par des molécules, il est utile de développer la fonction d'onde totale en produit de ces états BO :

$$\Psi = A \sum_{n\gamma} \Phi_n (R_i, \ldots) \cdot \chi_{n\gamma} (R_i) . F_{n\gamma} (r_{n+1})$$

où la fonction $F(r_{n+1})$ décrit le mouvement de l'électron diffusé L'opérateur A antisymétrise toute l'expression pour la rendre conforme au principe de Pauli et la sommation sur $n\ \gamma$, englobe l'ensemble complet d'états.

En l'absence de mouvements nucléaires, la diffusion d'un électron par un système moléculaire peut conduire à la formation de résonances de types Feshbach ou "shape" comme dans le cas atomique.
Mais le mouvement nucléaire va provoquer un élargissement de l'état résonnant en une bande continue d'états si la courbe d'énergie potentielle de l'ion négatif est répulsive, ou en une suite d'états discrets reliés entre eux si cette courbe est attractive.

Le mouvement nucléaire va aussi introduire d'autres modifications : par exemple les noyaux, dans la réaction $e^- + AB \rightarrow AB^- \rightarrow A^- + B$, se dissocient durant le temps de vie de la résonance pour donner un ion négatif stable : l'état final peut être considéré comme une autre voie de sortie pour la résonance, voie qui est en compétition avec le processus usuel d'autoionisation.

Enfin, il se peut que l'énergie cinétique de l'électron incident soit absorbée par le mouvement nucléaire de la cible, sans provoquer d'excitation électronique. Cette résonance de type Feshbach, mais associée à l'excitation nucléaire, est provoquée par un échange d'énergie entre mouvements électronique et nucléaire, et de ce fait ne peut plus être décrite (comme le sont les deux autres types de résonances) par l'approximation de Born-Oppenheimer basée sur la séparation de ces mouvements (51, 52).

Le rôle que joue les résonances peut être souligné par un exemple. La fig. I.8 donne les courbes d'énergie potentielle les plus basses de H_2 et H_2^-. Ces courbes d'énergie potentielle ont

été calculées par Bardsley et al [53], [54] et discutées par Burke[55] : L'état $^2\Sigma_u^+$ de H_2^- correspond à une résonance "shape" dans la diffusion d'électrons par H_2 dans son état fondamental. On voit que cet état de H_2 coupe l'état $^1\Sigma_g^+$ de H_2 à $\sim$ 3 unités atomiques. Pour des valeurs de R inférieures à ce point de croisement, la résonance peut s'autoioniser pour donner H_2 dans son état fondamental avec émission d'un électron. Dans l'approximation de B-O, on peut alors écrire la fonction d'onde totale sous la forme :

$$\Psi = A \quad \phi_o(R, r_j) \quad \chi_j(R) \quad F(r_{n+1})$$

où l'on n'a retenu que l'état fondamental ϕ_o de la cible dans le développement de couplage "serré".

L'état résonnant correspond à la condition d'avoir une onde sortante (état de Siegert):

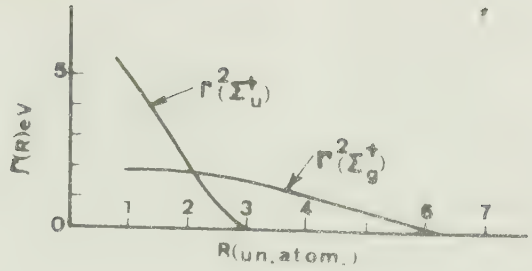
$$F(r) \sim e^{ikr} \quad , \quad \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = E_r - \frac{1}{2} i\Gamma$$

où la position E_r et la largeur Γ de la résonance dépendent de R. On en déduit que le mouvement nucléaire se trouve dans un potentiel effectif :

$$W(R) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + E_o(R) \quad \text{où } E_o(R) \text{ est la courbe d'énergie potentielle du fondamental.}$$

Dans la région de R où l'état résonnant peut s'autoioniser, Γ est supérieur à 0 et W(R) est complexe.

En se reportant à la fig. I.8, on voit que l'on devra s'attendre à ce que la courbe de potentiel de l'état $^2\Sigma_u^+$ soit complexe pour R inférieur au point de croisement, mais réelle pour les R supérieurs; Les calculs de la partie imaginaire de la courbe de potentiel ont été faits par Bardsley et al [53, 54] et sont portés en haut de la figure I.8. Sur cette figure se trouve aussi l'état $^2\Sigma_g^+$ de H_2^- qui est très proche de l'état $^3\Sigma_u^+$ de H_2 et peut le croiser près de la région de Frank-Condon[56] ne donnant une autoionisation appréciable que pour de plus petites valeurs de R.


Γ(R)eV
5
0
$\Gamma^2(\Sigma_u^+)$
$\Gamma^2(\Sigma_g^+)$
1
2
3
4
6
7
R(un.atom.)

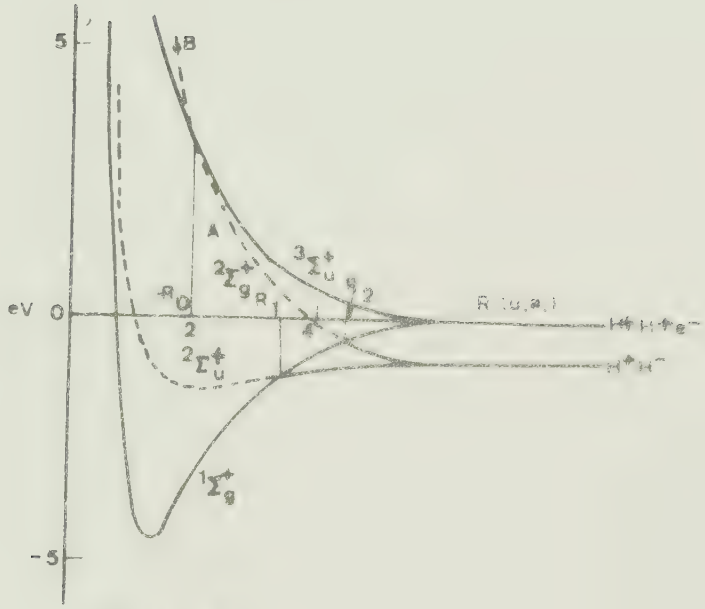

5
-5
eV
0
B
A
$^2\Sigma_g^+$
$^3\Sigma_u^+$
$^2\Sigma_u^+$
$^1\Sigma_g^+$
R_0
R_1
R_2
R (u.a.)

Fig.I.8

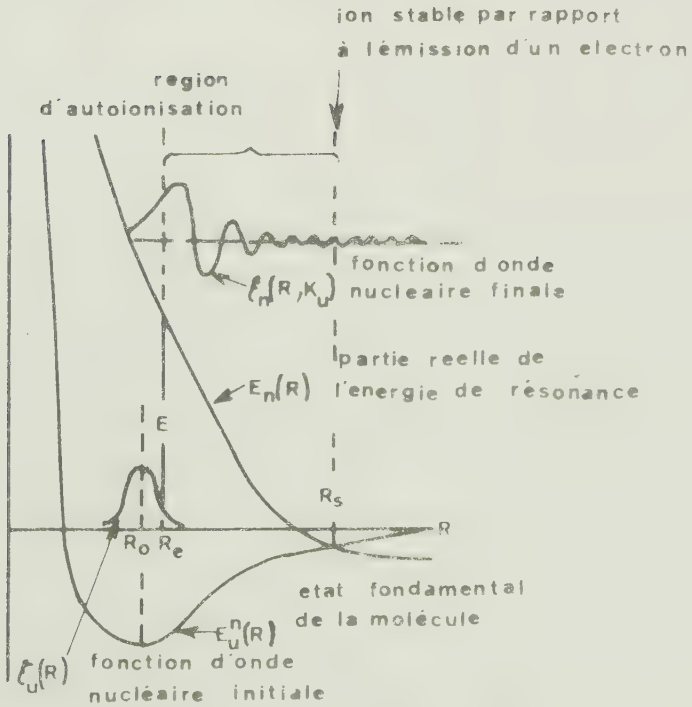

ion stable par rapport
à l'émission d'un electron
region
d'autoionisation
fonction d'onde
nucleaire finale
partie reelle de
l'energie de résonance
$E_n(R)$
E
R_s
R
R_0
R_e
etat fondamental
de la molécule
$E_u^n(R)$
$\chi_u(R)$
fonction d'onde
nucléaire initiale

Fig.I.9

L'état $^2\Pi_g^+$ de N_2^- à 2.3eV est une autre résonance qui a été étudiée, en particulier, par Herzenberg et Mandl [48] et Chen [57] qui ont montré que la contribution non résonnante à l'excitation était très faible. Récemment un grand nombre de résonances ont été découvertes dans N_2, CO, O_2 [58], NO, CO_2, C_2H_4 [59] et ont été discutées par Burrow et Mandl [60].

L'attachement dissociatif est assimilé au phénomène de résonance et a donné lieu à de nombreux calculs théoriques développés, entre autres, par O'Malley [60, 61], Chen [62] et Herzenberg [63].

Le mécanisme de base est montré dans la figure I.9 : Négligeant la rotation de la molécule (en général lente lorsque comparée aux temps qui nous intéressent), la molécule est initialement supposée vibrant dans le potentiel $E^N(R)$ de son état fondamental. Après la collision, l'électron est capturé pour former un état d'ion négatif moléculaire et les noyaux se déplacent alors dans un potentiel $W_n(R)$ complexe. Lorsque les noyaux s'écartent l'un de l'autre, l'état composé peut se décomposer pour toute valeur de R pour laquelle $W_n(R)$ est complexe, avec éjection d'un électron, la molécule étant dans son état fondamental ou dans un état vibrationnellement excité. Donc l'amplitude du mouvement nucléaire dans le potentiel $W_n(R)$ est amortie jusqu'à ce que le point de croisement $R=R_c$ soit atteint, point à partir duquel le système reste stable vis-à-vis de l'éjection de l'électron.

Le mouvement nucléaire peut être décrit par l'équation :

$$\left(-\frac{1}{2M}\frac{d2}{dr^2} + W_n(R) - E\right) \qquad \chi_n(R) = J_n(R)$$

où $J_n(R)$ est un terme de source, proportionnel aux amplitudes du faisceau incident et de l'état moléculaire initial, et est responsable de la génération de la résonance. En pratique cette équation doit être résolue numériquement. Cependant les propriétés physiques du processus sont bien décrites par une solution approchée, due à Bardsley et al. [61] :

$$\sigma_{DA} = \sigma_{cap} \exp\left[- \int_{R_E}^{R_s} \frac{\Gamma_n(R)}{\hbar} \frac{dR}{v(R)} \right]$$

où σ_{cap} est la section efficace de capture, permettant de former l'état composé, et où le facteur exponentiel, appelé facteur de survie, représente la probabilité qu'a l'ion négatif de survivre depuis son point de formation R_E jusqu'à son point de stabilisation R_S. On remarque que :

$$\frac{\Gamma_n(R)}{\hbar}$$

est le taux de retombée et que $\frac{dR}{v(R)}$ n'est autre que le temps mis par les noyaux pour se séparer de R à R +dR.

X. Conclusion.

D'un point de vue formel et phénoménologique, les processus de résonance dans les systèmes atomiques et moléculaires sont bien décrits par les théories existantes.

Dans certains cas, les approximations du type couplage "serré" ont été appliquées avec succès à la diffusion d'électrons par des systèmes atomiques (H, He, N, O, C) et pour les très basses énergies, par des systèmes moléculaires (H_2, O_2, N_2) en ne retenant dans ce cas que les premiers niveaux de vibration de l'état fondamental.

Dans ce type d'approximation, la résolution du système d'équations couplées permet d'obtenir, dans un domaine d'énergie compris entre le seuil et quelques électron-volts au-dessus du seuil, la matrice de diffusion S, donc toutes les sections efficaces de diffusions élastique et inélastique entre les états atomiques retenus dans le développement de la fonction d'onde totale, dans lesquelles sont incluses les contributions résonnantes dues aux voies fermées. Cependant cette matrice S devient rapidement énorme, puisqu'elle est composée d'un terme par voie, et qu'en général le nombre de voies est beaucoup plus grand que le nombre d'états retenus. Chaque état, ajouté dans le développement, augmente la taille de la matrice S qui devient rapidement incalculable.

De plus, il semble qu'en général le terme de couplage dipolaire de l'interaction domine la diffusion à basse énergie et les sections efficaces dans le voisinage des seuils sont très souvent fortement influencées par la présence de résonances.

En fait, à ce jour, il n'existe pas de théorie semblable au formalisme de la "portée effective" développée dans le cas d'états atomiques dégénérés, et capable de prédire le comportement au seuil des sections efficaces en présence d'interactions à longue portée dans le cas général d'états non dégénérés. Tant qu'une telle théorie n'aura pas été développée, il conviendra d'être très prudent quant à la prédiction du comportement des sections efficaces au seuil.

Chapitre II

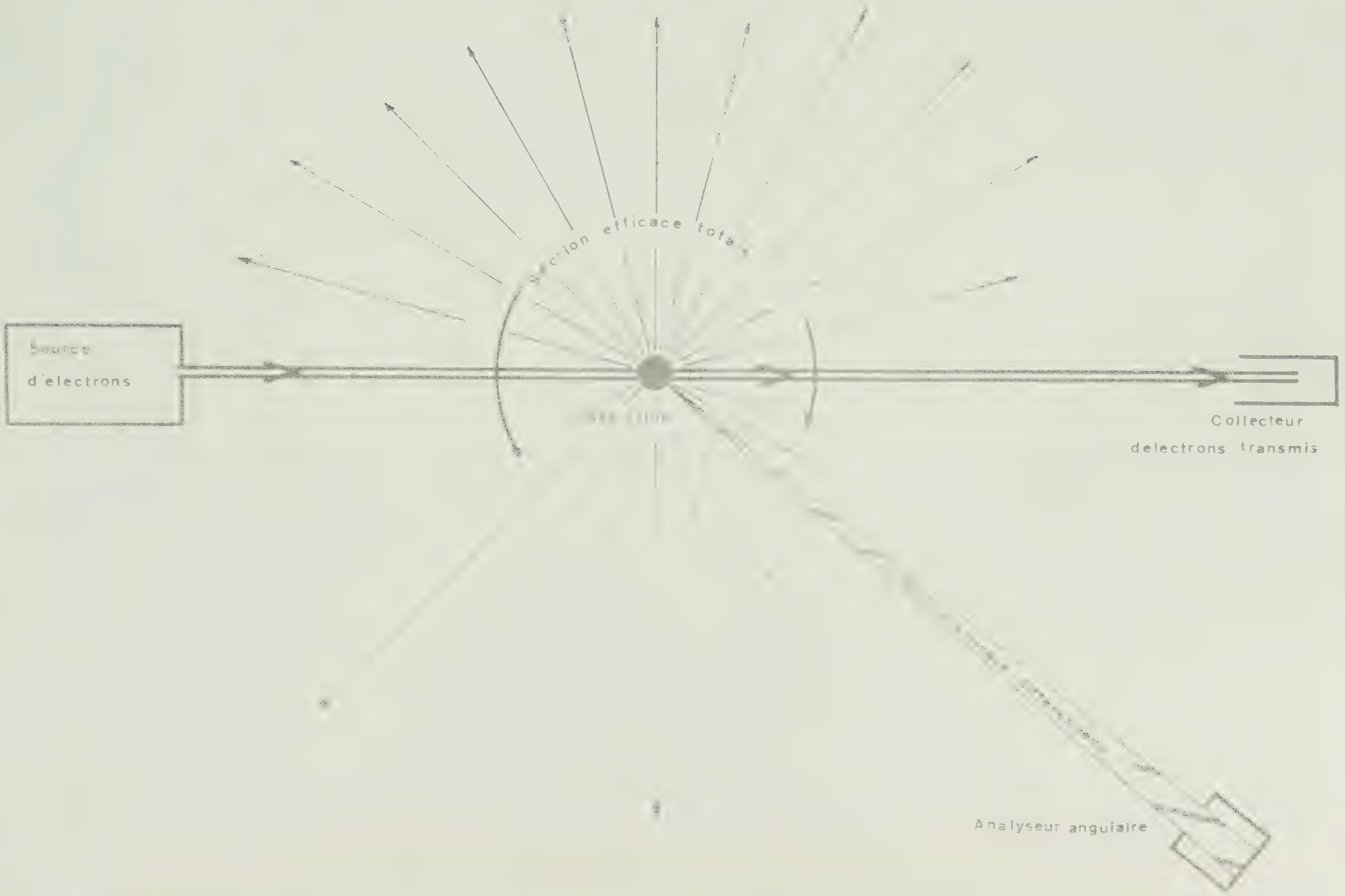
REVUE DES METHODES DE PRODUCTION ET D'ANALYSE D'ELECTRONS DE FAIBLE ENERGIE

I. Introduction

L'étude expérimentale des processus d'interaction d'un électron avec un atome ou une molécule peut être abordée soit, par l'observation de l'évolution de la cible (desexcitation, dissociation, ionisation ...), soit par l'observation de l'électron diffusé ou transmis. Seul, le deuxième cas, appelé spectroscopie électronique, est étudié dans ce travail.

Une expérience de spectroscopie électronique peut être schématiquement représentée par la Fig. II.1 : un faisceau d'électrons issu d'une source est dirigé sur une cible atomique ou moléculaire qui le diffusera partiellement.

Les électrons diffusés ont une distribution spatiale et une distribution d'énergie qui dépendent directement du processus de diffusion qu'ils ont subi. La mesure de tous les électrons diffusés à la suite des processus énergétiquement possibles, fournira une mesure qui sera proportionnelle à la section efficace de diffusion totale pour l'énergie incidente utilisée. Cette section efficace totale, qui par ailleurs peut être obtenue en mesurant en transmission le manque d'électrons du faisceau initial, est la somme de toutes les sections efficaces partielles qui correspondent à un processus déterminé. Enfin, une section efficace partielle est la somme des sections efficaces différen-


Source
d'electrons
Collecteur
delectrons transmis
Analyseur anguiaire

tielles correspondant au processus étudié, obtenues en mesurant les électrons, diffusés sous un angle donné, ayant provoqué ce processus.

Une variation continue de l'énergie incidente fournira alors la fonction d'excitation (totale, partielle ou différentielle) c'est-à-dire la variation de la section efficace correspondante en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Depuis les expériences de Ramsauer [65] qui, par des mesures en transmission, a pu mettre en évidence, dès 1921, l'effet Ramsauer-Townsend dans certains gaz rares, les diverses tentatives expérimentales pour obtenir des informations détaillées sur les processus de diffusion, en observant des variations rapides dans les fonctions d'excitation, ont échoué jusqu'en 1955, les instruments utilisés n'étant pas capables d'une part, de produire des faisceaux d'électrons suffisamment monoénergétiques, d'autre part de procéder à une sélection entre électrons diffusés par des processus différents : la resolution absolue en énergie des montages expérimentaux était trop mauvaise. Cette résolution dépend de trois facteurs :

- la distribution en énergie du faisceau d'électrons incidents.

- la résolution de l'instrument d'analyse des électrons diffusés.

- l'élargissement Doppler dû à l'agitation thermique de la cible et qui provoque [66] un élargissement dont la largeur à mi-hauteur est donnée par [67]

$$\Delta E = 3{,}34 \left(\frac{mEkT}{M}\right)^{1/2}$$

ou m et E sont la masse et l'énergie de l'électron incident, T la température de la cible composée d'atomes de masse M, et k la constante de Boltzmann.

Dans le cas, le plus défavorable, d'atomes d'hélium, cet effet Doppler provoque un élargissement dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 25meV à 20eV d'énergie incidente à la température ambiante. Cet élargissement est de l'ordre de grandeur des résolutions atteintes par les systèmes les plus élaborés.

La production d'électrons est le plus aisément obtenue par émission thermoionique à partir d'un filament métallique chauffé. Cependant, cette méthode seule ne peut fournir un faisceau d'électrons monoénergétiques, les électrons possédant une distribution de vitesse inhérente à l'intérieur du métal, fonction de la température de chauffage ; pour un filament de tungstène cette distribution correspond à un faisceau d'électrons dont la distribution en énergie a une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 400 meV, de ≃ 250 meV pour une cathode à oxyde, mais de toutes façons reste bien trop large pour obtenir autre chose que le comportement général d'une section efficace.

La sélection en vitesse pourra alors être améliorée en utilisant des filtres d'électrons à l'aide de champs, magnétiques ou (et) électrostatiques, permettant d'obtenir des faisceaux très peu dispersés en énergie, et d'analyser avec une bonne résolution les électrons diffusés.

II. Méthodes de production de faisceaux 'monoénergétiques'

1. Filtres magnétiques.

La trajectoire d'un électron, se déplaçant à vitesse constante perpendiculairement à un champ magnétique uniforme, est un cercle dont le rayon est proportionnel à la quantité de mouvement. Leithauser [68] dès 1904 a réalisé ainsi, mais avec une très mauvaise résolution, le premier filtre de vitesse magnétique.

C'est en utilisant cette technique que Ramsauer [65, 69, 70] a mesuré le comportement général des sections efficaces totales de toute une série de gaz et dont les résultats restent toujours valables.

Golden et Bandel [71] ont réalisé un filtre de ce type leur permettant d'obtenir une résolution de 100 meV à 2eV d'énergie incidente. Dans un tel filtre, la résolution est fonction de l'énergie E d'accord du filtre, Golden et Bandel ont montré que, pour leur appareil

$$\frac{\Delta E}{E} \simeq \frac{\Delta x}{r}$$

où Δx est la largeur de la fente d'entrée et r le rayon de la

trajectoire des électrons ; la résolution sera donc d'autant meilleure que la fente d'entrée sera fine (ce qui limitera le courant d'électrons) et que le rayon de la trajectoire sera grand (limité par la possibilité de produire de faibles champs magnétiques très uniformes sur un grand diamètre).

Mais dans un tel type de filtre, l'énergie des électrons lors de la collision est l'énergie d'accord du filtre, énergie dont dépend la résolution. La résolution n'est donc pas constante lorsque l'énergie des électrons varie. Ceci ainsi que les problèmes expérimentaux posés par l'élimination des champs magnétiques résiduels ont entraîné, en général, l'abandon de tels filtres pour les filtres de vitesse électrostatiques.

2. Filtres électrostatiques

Ces filtres peuvent se classer en trois catégories suivants qu'ils utilisent des champs électrostatiques :

- Uniforme
- En $1/r$
- En $1/r^2$

2.1. Filtres électrostatiques à champ uniforme

Une différence de potentiel appliquée entre deux plaques parallèles crée un champ uniforme entre ces plaques. Un faisceau d'électrons d'énergie E injecté sous un angle θ dans ce champ uniforme par une fente située dans la plaque positive, décrit une trajectoire parabolique et retraversera la même plaque à une distance x telle que :

$$x = \frac{2\,DE\,\sin 2\theta}{V}$$

où D est la distance entre les plaques et V le potentiel appliqué. En différentiant cette relation soit par rapport à l'énergie E soit par rapport à θ, il est facile de montrer que pour un angle d'entrée $\theta = 45°$, la focalisation et la résolution maxima sont atteintes. Foner et Nall [72] ont construit un système de

ce type pour étudier les seuils d'ionisation et ont obtenu mieux $\Delta E = 100$ meV pour un courant électronique de 3.10^{-11}. Ce filtre a l'avantage d'être simple à réaliser, mais exige strictement un angle d'injection de 45°, et une dispersion spatiale du faisceau incident aussi faible que possible.

2.2. Filtres électrostatiques utilisant un

Les propriétés de focalisation d'un champ en 1/r, tel qu'il peut exister entre deux cylindres concentriques, ont été théoriquement étudiées dès 1929, par Hughes et Rojanski ont montré qu'un tel dispositif présentait un maximum de focalisation et un minimum de dispersion pour un secteur de 127°17. Les premiers systèmes de ce type [74] ont alors montré que, particulièrement à basse énergie, les performances étaient très inférieures à celles théoriquement prédites. Les études de Marmet et Kerwin [75] en 1960, ont montré que ces contre-performances étaient principalement dues au très grand coefficient de réflexion des électrons de basse énergie, qui peuvent alors créer une charge d'espace à l'intérieur du sélecteur, puis ressortir filtre, détériorant la résolution. Cette difficulté a été surmontée en construisant un filtre à l'aide de grilles conductrices de grande transparence derrière lesquelles se trouvent des électrodes polarisées positivement par rapport aux grilles, et collectant les électrons ayant traversé les grilles. La résolution d'un tel filtre est alors très voisine de la résolution théorique.

En première approximation, la résolution d'un tel sélecteur 127° est donnée par la relation :

$$\Delta E = \frac{S}{r} E_s$$

dans laquelle S est la largeur des fentes d'entrée et de sortie, r le rayon moyen du sélecteur et E_s l'énergie réelle de traversée du sélecteur. ΔE est donc directement proportionnelle à E_s. Afin de pouvoir opérer à résolution fixe lorsque l'énergie des électrons varie, les électrons seront sélectionnés à une énergie fixe, la plus faible possible compatible avec une intensité utilisable du faisceau d'électrons sélectionnés, puis accélérés

ce type pour étudier les seuils d'ionisation et ont obtenu au mieux $\Delta E = 100$ meV pour un courant électronique de 3.10^{-11} A. Ce filtre a l'avantage d'être simple à réaliser, mais exige strictement un angle d'injection de 45°, et une dispersion spatiale du faisceau incident aussi faible que possible.

2.2. Filtres électrostatiques utilisant des champs

Les propriétés de focalisation d'un champ en 1/r, tel qu'il peut exister entre deux cylindres concentriques, ont théoriquement étudiées dès 1929, par Hughes et Rojanski [72] qui ont montré qu'un tel dispositif présentait un maximum de focalisation et un minimum de dispersion pour un secteur de 127°. Les premiers systèmes de ce type [74] ont alors montré que, particulièrement à basse énergie, les performances étaient très inférieures à celles théoriquement prédites. Les études de Marmet et Kerwin [75] en 1960, ont montré que ces contre-performances étaient principalement dues au très grand coefficient de réflexion des électrons de basse énergie, qui peuvent alors créer une charge d'espace à l'intérieur du sélecteur, puis ressortir du filtre, détériorant la résolution. Cette difficulté a été surmontée en construisant un filtre à l'aide de grilles conductrices de grande transparence derrière lesquelles se trouvent des électrodes polarisées positivement par rapport aux grilles, et collectant les électrons ayant traversé les grilles. La résolution d'un tel filtre est alors très voisine de la résolution théorique.

En première approximation, la résolution d'un tel sélecteur 127° est donnée par la relation :

$$\Delta E \quad \frac{S}{r} E_s$$

dans laquelle S est la largeur des fentes d'entrée et de sortie, r le rayon moyen du sélecteur et E_s l'énergie réelle de traversée du sélecteur. ΔE est donc directement proportionnelle à E_s. Afin de pouvoir opérer à résolution fixe lorsque l'énergie des électrons varie, les électrons seront sélectionnés à une énergie fixe, la plus faible possible compatible avec une intensité utilisable du faisceau d'électrons sélectionnés, puis accélérés

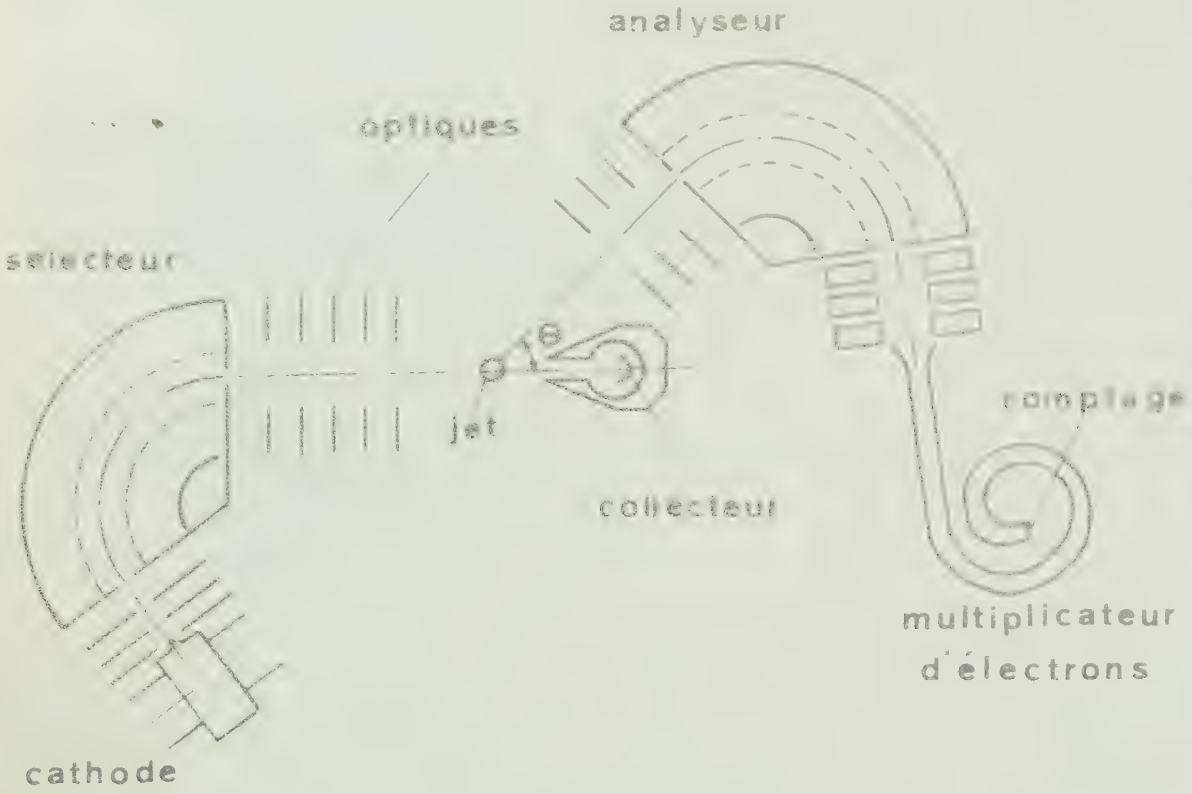


Fig.II.2

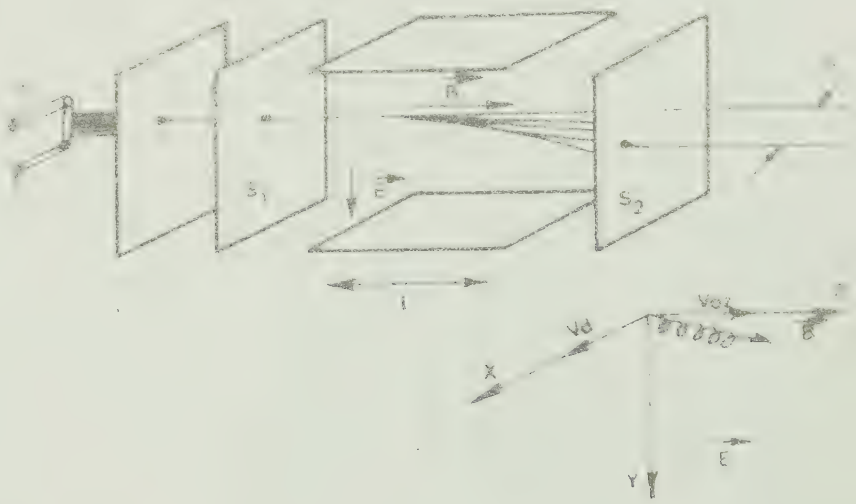


Fig.II.3

l'énergie désirée. Le schéma de principe d'un tel sélecteur, réalisé dans notre équipe, est donné dans la figure II.2 : des électrons issus d'une cathode sont focalisés sur la fente d'entrée d'un sélecteur 127° dans lequel ils sont filtrés avant d'être focalisés et accélérés sur le jet de gaz cible. De tels filtres permettent une résolution de l'ordre de 20 meV pour des courants utiles de l'ordre de quelques 10^{-9}A.

2.3. Filtres utilisant des champs en $1/r^2$

Purcell [76] a montré qu'un champ en $1/r^2$, tel qu'il existe entre deux sphères concentriques, possèdait un maximum de focalisation et un maximum de résolution pour un secteur de 180°.

Un tel champ présente l'avantage sur les champs en 1/r de posséder deux directions de focalisation, et produire donc des faisceaux cylindriques d'électrons qui pourront être focalisés par des lentilles circulaires.

Un tel sélecteur a été employé par Simpson [77] qui a réussi à obtenir des résolutions de ≃ 5meV pour 10^{-14}A et ≃ 100 meV pour 10^{-7}A, en utilisant des ouvertures virtuelles d'entrée et de sortie du sélecteur, évitant de la sorte toute possibilité de réflexion d'électrons non sélectionnés.

Ce type de sélecteur, théoriquement et expérimentalement supérieur aux filtres précédents, tant en résolution qu'en intensité de faisceau, a l'inconvénient de présenter des difficultés de réalisation et de fonctionnement ; en général le type cylindrique leur a donc été préféré.

3. Méthode de la différence de potentiel "retardateur"

Cette méthode, développée par Fox et al. [78] consiste non plus à sélectionner en vitesse des électrons issus d'une cathode mais à "simuler" un faisceau d'électrons de bonne résolution : la distribution en énergie d'un faisceau d'électrons issu d'une cathode est coupée par une électrode portée à un potentiel V_R négatif par rapport à la cathode : après accélération, seuls les électrons les plus rapides franchissent cette barrière et provoquent

la réaction étudiée (diffusion inélastique, ionisation, attachement ...) à laquelle correspond un courant I_1.

Si la barrière de potentiel est légèrement diminuée de ΔV, une tranche d'électrons de dispersion $e\Delta V$ de la distribution est ajoutée au faisceau. A ce faisceau correspondra un courant mesuré I_2. La différence $I_2 - I_1$ sera due à la tranche de largeur $e\Delta V$ d'électrons.

Il est difficile d'évaluer la résolution d'un tel système. Cependant, Fox et al ont publié une résolution de 100 meV pour une différence de courant de 10^{-7}A.

La méthode RPD a été utilisée tout au long de ce travail, et sera discutée beaucoup plus en détail dans le chapitre III.

4. Filtres utilisant champs électrique et magnétique

41. Monochromateur trochoïdal

Récemment Stamatovic et Schulz [97] ont mis au point un monochromateur basé sur une combinaison de champs électrique et magnétique dont le principe est schématisé sur la figure II.3 : les électrons issus d'une cathode pénètrent dans une région dans laquelle règnent un champ magnétique B parallèle au faisceau, et un champ électrique E perpendiculaire au faisceau. L'équation du mouvement d'un électron dans cette région est donnée par l'expression :

$$\frac{d\vec{V}_o}{dt} = -\frac{e}{m}\left(\vec{E} + \vec{V}_o \wedge \vec{B}\right)$$

où $\vec{V}_o$ est la vitesse de l'électron incident. La vitesse des électrons suivant l'axe z étant constante, on peut alors introduire un système de coordonnées (x'y') se déplaçant le long de l'axe X avec une vitesse donnée par la relation :

$$\vec{V}_d = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{B^2}$$

et dans ce système de coordonnées, le mouvement des électrons sera traduit par la relation :

$$\frac{d\vec{v}}{dt}\,(x'y') = -\frac{(e)}{m}\left[\vec{V}\,(x'y') \wedge \vec{B}\right]$$

qui représente un mouvement circulaire de rayon ρ et de vitesse angulaire ω tels que :

$$\rho = \frac{mv\ (x'y')}{eB} \qquad\qquad \omega = \frac{eB}{m}$$

Le déplacement d'un électron dans la direction X dépendra du nombre de trochoïdes qu'il aura parcourues dans la région de champs croisés donc de la valeur de la composante suivant l'axe Z de sa vitesse. En plaçant donc l'ouverture de sortie S_2 de la région de champs croisés en un point décalé sur l'axe des X par rapport à l'axe Z, on procédera à une sélection des électrons du faisceau ceux passant par le trou S_2 ayant une vitesse sélectionnée. Un tel système, simple à réaliser, aurait d'après ses réalisateurs une résolution de l'ordre de 20 mEV pour un courant de l'ordre de 10^{-9}A, après étalonnage sur le pic d'attachement du SF^6. Cependant, jusqu'à ce jour, aucun résultat physique montrant une telle résolution avec un tel système n'a paru dans la littérature [80].

4.2. Filtre de Wien

Dès 1897, Wien [81] a pensé qu'un filtre pouvait être réalisé en utilisant des champs électrique et magnétique croisés. Ces champs doivent être disposés de façon à être perpendiculaires entre eux, et perpendiculaires à la trajectoire des électrons, de telle sorte que la force résultante agissant sur les électrons soit nulle tant que la relation $U = \frac{E}{B}$ entre la vitesse U des électrons et les champs E et B reste satisfaite. En utilisant une source d'électrons ponctuelle, les électrons ayant la vitesse requise traversent le filtre sans être déviés et sortent du filtre sous forme d'un faisceau parallèle. Les autres électrons sont dispersés et éliminés.
Borsch et Geiger [82, 83] ont récemment utilisé des filtres à électrons de ce type, (dont la théorie complète a été faite par Herzog [84]) pour réaliser un montage classique sélecteur - analyseur. Ce filtre est normalement utilisé pour les études à haute énergie (20 - 50 KeV), par suite des difficultés usuelles d'élimination des champs magnétiques faibles, et peut avoir une résolution excellente de l'ordre de 20 meV.

III. Méthodes d'analyse d'électrons de basse énergie.

Les électrons diffusés ayant une distribution en éner-

gie dépendant directement du processus de diffusion qu'ils ont subi, l'analyse en énergie de ces electrons doit être effectuée avec le maximum de résolution possible : une simple cage de Faraday n'est pas suffisante.

3.1. Filtres électrostatiques.

La méthode la plus couramment répandue consiste à utiliser comme analyseur un filtre électrostatique 127° ou 180° suivant le type de filtre de sélection. La figure (II.2) montre le schéma du dispositif réalisé dans notre équipe à l'aide de sélecteurs 127° : les électrons diffusés sont focalisés sur la fente d'entrée d'un second sélecteur, analysés en énergie puis détectés par un multiplicateur d'électrons tubulaire.

De tels systèmes peuvent fonctionner de trois façons différentes ;

- Spectre de perte d'énergie :

Si un électron incident d'énergie E_i excite la particule cible en lui cédant l'énergie E_{ex}, il quitte le centre de collision (sous un angle θ) avec l'énergie $E_i - E_{ex}$ et traversera l'analyseur lorsque l'énergie d'analyse E_r est égale à $E_i - E_{ex}$. Donc à l'énergie incidente E_i (1er paramètre) constante, la variation continue de l'énergie d'analyse E_r permettra de détecter des pics correspondant aux différents niveaux d'excitation de la cible (sous condition que $E_i > E_{ex}$). Le 2e paramètre est l'angle d'analyse.

- Fonction d'excitation :

Si les énergies incidente E_i et d'analyse E_r varient continûment mais de façon à ce que la différence $E_i - E_r$ = constante E_{ex} (avec $E_i \geqslant E_{ex}$), le courant mesuré représente la fonction d'excitation de l'état dont le seuil d'excitation est à une énergie E_{ex} au-dessus du fondamental.

- Dépendance angulaire d'un processus :

Gardant E_i et E_r fixes et faisant varier l'angle d'analyse θ , le courant mesuré correspondra à la répartition angulaire des électrons diffusés après une collision, élastique si $E_i = E_r$, inélastique si $E_i - E_r = E_{ex}$.

De tels systèmes 127° peuvent avoir une résolution ΔE = 30 meV pour un courant d'électrons de 5.10^{-9}A. et ont fourni les résultats les plus importants en ce qui concerne les processus de collision d'électrons de basse énergie. Cependant leur défaut principal vient du fait que les optiques électroniques n'ont pas une transmission constante avec l'énergie, ce qui les rend difficilement aptes aux mesures absolues. De plus, un électron, qui excite un niveau atomique ou moléculaire au seuil ou près du seuil, possède, après la collision, une énergie nulle ou presque nulle, et sera très facilement dévié par le moindre champ magnétique ou électrostatique résiduels. L'emploi de sélecteurs électrostatiques pour analyser de tels électrons sera donc très difficile (bien que possible, dans une certaine mesure, comme nous le verrons dans le dernier chapitre de ce travail), et d'autres méthodes d'analyse devront être utilisées.

3.2. Méthodes de l'hexafluorure de soufre SF_6

Une molécule d'hexafluorure de soufre possède la propriété remarquable d'avoir une section efficace d'attachement électronique très grande. Cette section efficace a un seuil à 0.0eV, un maximum de $\sim 10^{-15}cm^2$, et une largeur à mi-hauteur qui, d'après Stamatovic et Schulz [85] est inférieure à 20meV, La méthode consiste alors à mélanger du SF_6 avec le gaz à étudier : les électrons ayant perdu toute leur énergie dans une collision inélastique s'attachent au SF_6 pour former SF_6^- dont le courant est mesuré dans un spectromètre de masse et est tracé en fonction de l'énergie incidente, donnant ainsi le spectre d'excitation au seuil du gaz étudié. Compton et al (86) ont utilisé cette technique en la couplant d'un canon à électrons du type "RPD" dans la source d'un spectromètre à temps de vol. Ces auteurs ont obtenu une résolution de $\simeq$ 300 meV.

Brion et Thomas [87] ont de leur côté employé cette technique couplée avec un sélecteur 127° donnant un faisceau de 40meV de dispersion. Leurs spectres au seuil ont, malgré cela, une résolution de l'ordre de 200meV, ce qui semble indiquer soit

que le pic d'attachement sur SF_6 a une largeur supérieure à 20meV, soit que des électrons d'énergie nulle, thermalisés par le gaz, ayant perdu leur énergie à la suite de collisions multiples avec les parois de l'enceinte, ou éjectés de ces parois par impact de photons ou de métastables, s'attachent à SF_6, détériorant ainsi la résolution.

3.3. Méthode des électrons piégés.

Schulz [88] a réalisé la première expérience au seuil en utilisant un canon à électrons fonctionnant avec le système "RPD" et une chambre de collision à puits de potentiel : dans la chambre de collision, des cylindres ou des plaques (suivant le type de chambre) sont polarisés par rapport aux électrodes d'entrée et de sortie de la chambre de façon à créer un puits de potentiel sur l'axe du faisceau. Les électrons qui, après collision inélastique, ont une énergie résiduelle trop faible pour sortir du puits, sont piégés et sont collectés sur une électrode polarisée positivement. Le tracé du courant d'électrons piégés en fonction de l'énergie incidente donne, pour une très faible profondeur de puits, le spectre d'excitation au seuil. Avec un appareil de ce type, la chambre étant cylindrique, Schulz n'a pu obtenir une résolution inférieure à 250meV.

D'autres systèmes, basés sur le même principe, ont été réalisés par Brongersma et Oosterhoff [89], et Dowell et Sharp [90] mais bien que mieux résolus ($\sim$ 200meV) leurs spectres au seuil n'ont jamais permis une comparaison avec les spectres de perte d'énergie obtenus à énergie plus élevée à l'aide de filtres électrostatiques.

La méthode des électrons piégés a été utilisée dans ce travail et, comme nous le verrons, la résolution a été nettement améliorée.

La méthode "RPD" est en fait complémentaire des méthodes utilisant des filtres électrostatiques (bien que sa résolution soit moins bonne) puisqu'elle permet de mesurer des sections

efficaces partielles ou totales, et non plus différentielles. De plus, confiné par le champ magnétique, le faisceau d'électrons a une intensité constante lorsque l'énergie incidente varie.

Enfin cette méthode, telle qu'elle a été appliquée dans ce travail, est préférable, pour le moment, à la méthode d'attachement sur SF_6 puisqu'elle permet d'obtenir, avec une résolution supérieure, non seulement des spectres au seuil d'excitation mais aussi, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les fonctions d'excitation totale jusqu'à quelques eV au-dessus du seuil.

Chapitre III

APPAREILLAGE

I. Principe de la méthode expérimentale

Un faisceau d'électrons confiné par un champ magnétique est injecté dans une chambre de collision. Dans cette chambre, les électrons interagissent avec un gaz cible, et ceux d'entre eux qui ont perdu toute ou presque toute leur énergie au cours d'une collision inélastique, sont piégés et recueillis sur une électrode.

La figure III.1 donne un schéma de principe de la méthode : un faisceau d'électrons, confiné par un champ magnétique, est accéléré dans la chambre de collision. Afin d'améliorer la résolution des spectres obtenus en traçant le courant d'électrons piégés, en fonction de l'énergie incidente, le canon à électrons fonctionne suivant la méthode de la "Différence de Potentiel Retardateur" (RPD):

Une des électrodes du canon est polarisée négativement par rapport à la cathode de telle sorte que les électrons sont soumis à une différence de potentiel de freinage V_R. Seuls les électrons émis avec une énergie supérieure à eV_R pourront franchir cette barrière de potentiel, être accélérés et injectés dans la chambre de collision, la distribution des électrons entrant dans la chambre présente une coupure franche du côté basse-énergie. Le potentiel de freinage est alors changé d'une petite quantité δV_R, tous les autres potentiels restant les mêmes, si bien

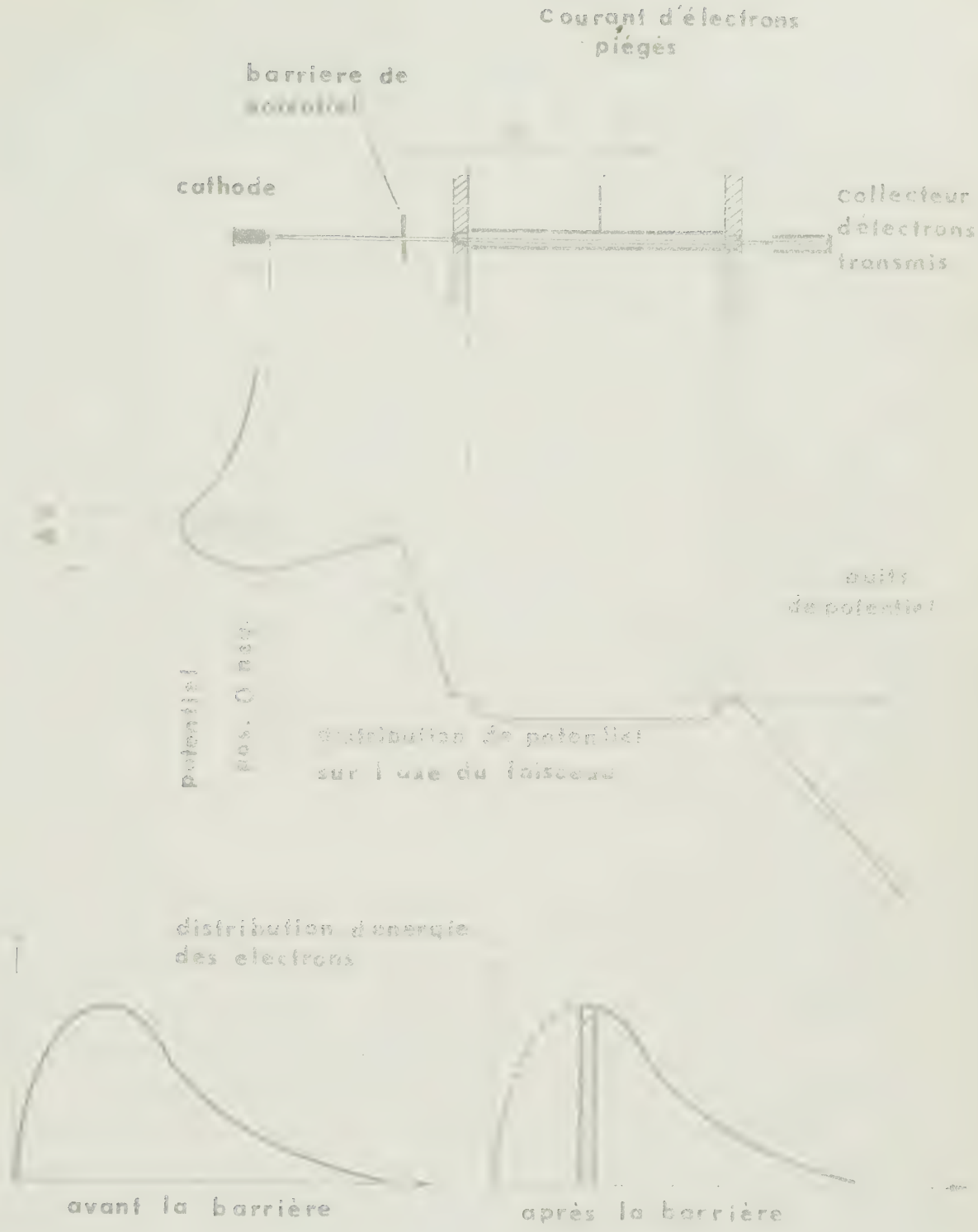

Courant d'électrons
piégés
barriere de
potentiel
cathode
collecteur
d'électrons
transmis
puits
de potentiel
Pos. d'onde
potentiel
distribution de potentiel
sur l'axe du faisceau
distribution d'energie
des electrons
avant la barrière
après la barrière

Figure 1

que les électrons possédant des énergies longitudinales initiales supérieures à eV_B gardent la même énergie dans le nombre de collision. La variation du courant collecté par le collecteur du faisceau d'électrons donnera alors le nombre d'électrons dont l'énergie longitudinale sera comprise entre eV_B et $e(V_B - V_B/n)$ si la méthode "RPD" consiste à dire que la variation de courant d'électrons piégés dans la chambre de collision, sera due aux électrons dont l'énergie est située dans la tranche de la distribution en énergie comprise entre les deux barrières.

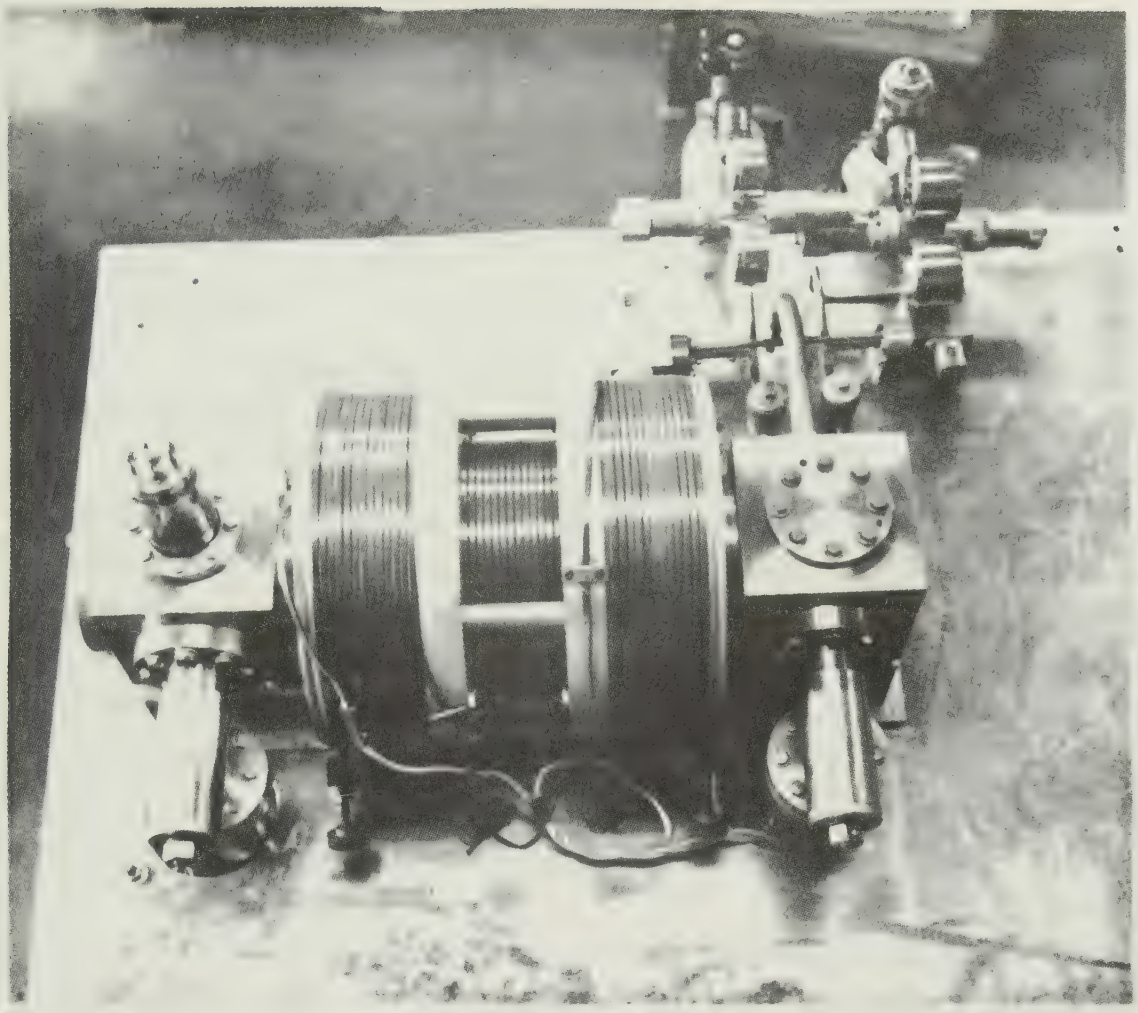
La chambre de collision est formée de 2 séries de plaques parallèles situées entre les deux ouvertures à la masse. Ces deux séries sont polarisées positivement par rapport aux électrodes d'entrée et de sortie de la chambre, de façon à créer un puits de potentiel sur l'axe du faisceau. Les électrons qui, après une collision inélastique, ont une énergie résiduelle insuffisante pour sortir du puits, sont piégés, diffusent vers le jeu de plaques où ils sont mesurés. Les électrons n'ayant pas subi de collision, ou dont l'énergie résiduelle leur permet de sortir du puits, sortent de la chambre, et sont recueillis dans un collecteur.

II. Dispositif expérimental.

La figure III.2 montre une photographie et une coupe schématique du dispositif expérimental. L'appareil se trouve dans une enceinte à vide, composée d'un tube de 7 cm de diamètre interne, usiné avec précision, placé entre deux cubes sur lesquels sont placés les divers accessoires du système à vide.

Le canon à électrons et la chambre de collision, solidaires l'un de l'autre par le disque de centrage les séparant, sont montés sur trois disques de centrage, l'ensemble est solidaire d'une bride, munie de passages électriques isolés, fixée sur le cube. Une autre bride, identique, par laquelle la chambre de collision et le collecteur sont polarisés, ferme l'autre extrémité de l'enceinte.

Le fait d'avoir placé un disque de centrage plein (excepté l'orifice d'entrée du faisceau) entre canon et chambre, permet de maintenir entre eux un gradient de pression assez élevé.



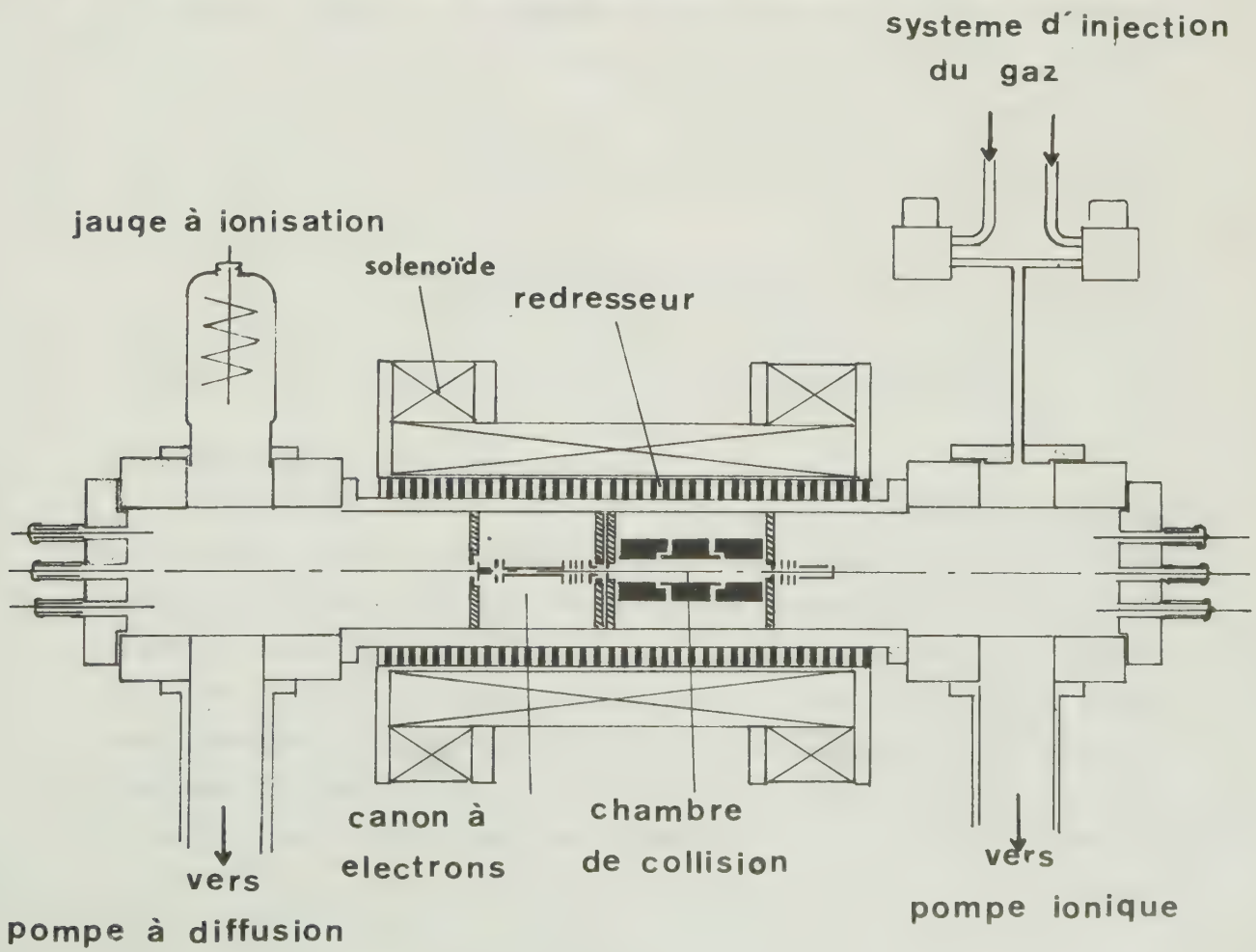

systeme d´injection
du gaz
jauge à ionisation
solenoïde
redresseur
canon à
electrons
chambre
de collision
vers
pompe à diffusion
vers
pompe ionique

Fig.III.2

Enfin un solenoïde muni de bobines compensatrices, et d'un rectifieur de champ produit le champ magnétique axial qui confine le faisceau d'électrons.

III. Vide.

La figure III.3 montre un diagramme du système de production de vide, de sa mesure et du système d'introduction de gaz.

Une pompe à diffusion de mercure Edwards 150l/s, placée en série avec un piège à azote liquide et un baffle au fréon, du côté canon à électron, assure le vide dans l'enceinte entièrement réalisée en acier inoxydable et toute étanche à l'aide de joints d'or. Une pompe ionique de 15 l/s placée du côté chambre de collision est utilisée uniquement pour obtenir le meilleur vide limite possible avant d'introduire le gaz à étudier.

Chaque pompe peut être isolée de l'enceinte par une vanne dégazable. Après dégazage à 300° C, un vide limite de quelques 10^{-9} Torr est obtenu.

Un piège à zéolite dans le circuit primaire évite au mercure de la pompe d'être contaminé par des remontées d'huile de la pompe à palette. Le système d'introduction du gaz est composé de deux fuites réglables Granville-Phillips permettant, après avoir isolé la pompe ionique, d'introduire simultanément deux gaz de nature différente dans la chambre de collision. Le rapport des pressions entre canon et chambre de collision est alors de 1 à 200 en régime dynamique.

Une jauge à ionisation Bayard-Alpert, placée côté canon, donne une valeur approximative de la pression, et sert surtout à vérifier la stabilité en pression en cours d'expérience.

IV. Champ magnétique.

Le champ magnétique de confinement du faisceau d'électrons est produit par un solénoïde et par deux bobines compensatrices. L'uniformité du champ est accrue par l'adjonction d'un "redresseur" de champ placé à l'intérieur du solenoïde. Ce redresseur est formé par une juxtaposition, tout le long du cylindre composant l'enceinte, d'anneaux de 1 mm d'épaisseur, alternativement composés d'aluminium et de mu-métal ; la haute perméabilité du mu-métal tend à orienter les lignes de force de façon à les ren-

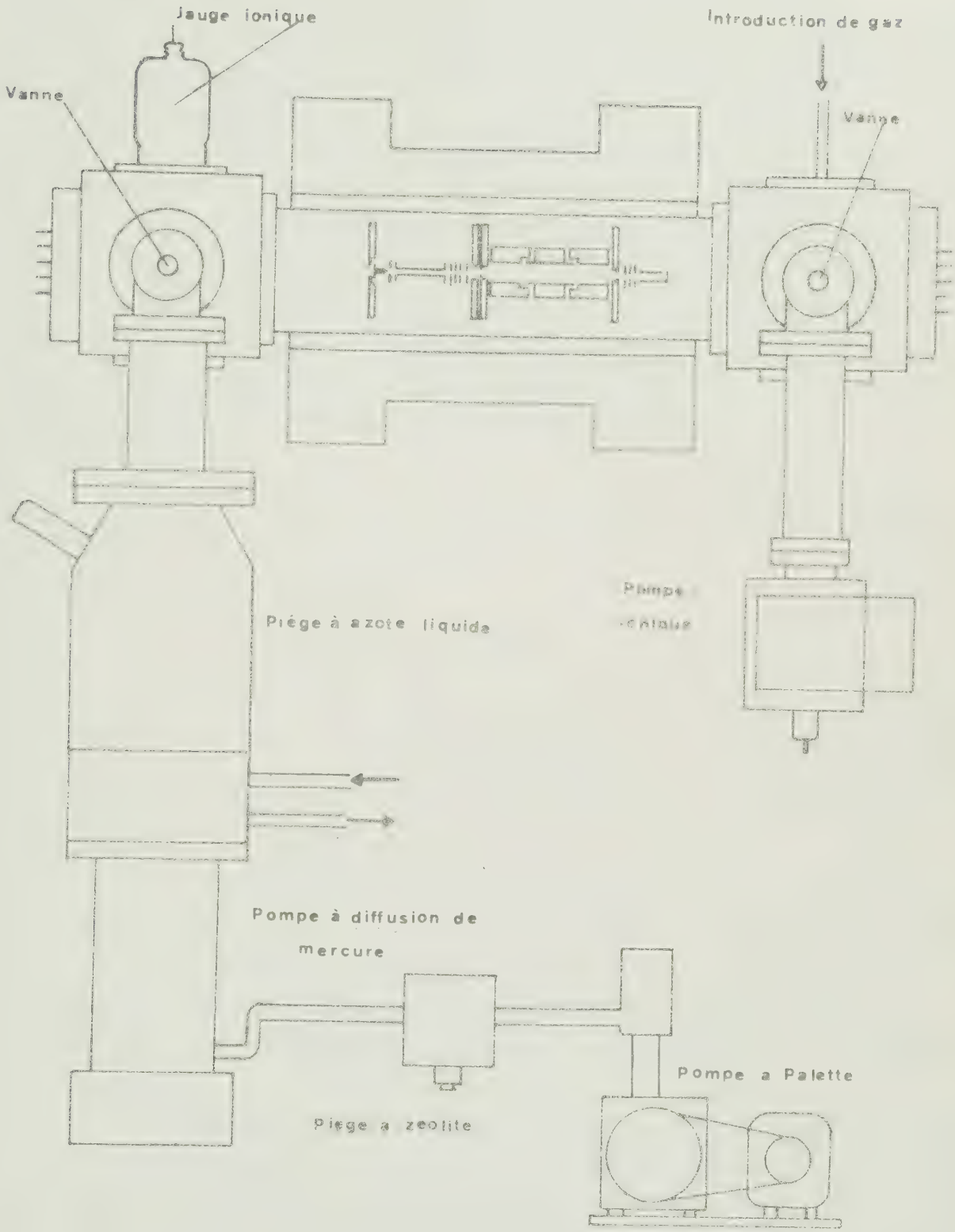


Fig.III.3 Systeme à vide

dre perpendiculaires à la surface de chaque anneau, réduisant de cette façon les inhomogénéités du solénoïde.

Un tel dispositif alimenté sous 60V et 12A, permet de produire un champ de 500 gauss, uniforme à 5 % dans la région de parcours du faisceau.

Le solénoïde étant solidaire de l'enceinte, le problème s'est posé de pouvoir le chauffer à 300° C lors des dégazages. Après plusieurs tentatives infructueuses, un ruban d'aluminium anodisé, recouvert d'une couche d'alumine, obtenue par oxydation électrolytique, elle-même protégée par une couche de vernis araldite, a été utilisé. L'ensemble réalisé peut théoriquement supporter 500°C. Le ruban, de 5 mm x 1,5 mm de section est bobiné sur un support d'aluminium lui-même anodisé pour éviter tout court-circuit.

Le centrage de la bobine par rapport à l'axe du faisceau d'électrons est réalisé à l'aide de quatre vis.

V. Canon à électrons.

V.1. Description, réalisation, fonctionnement.

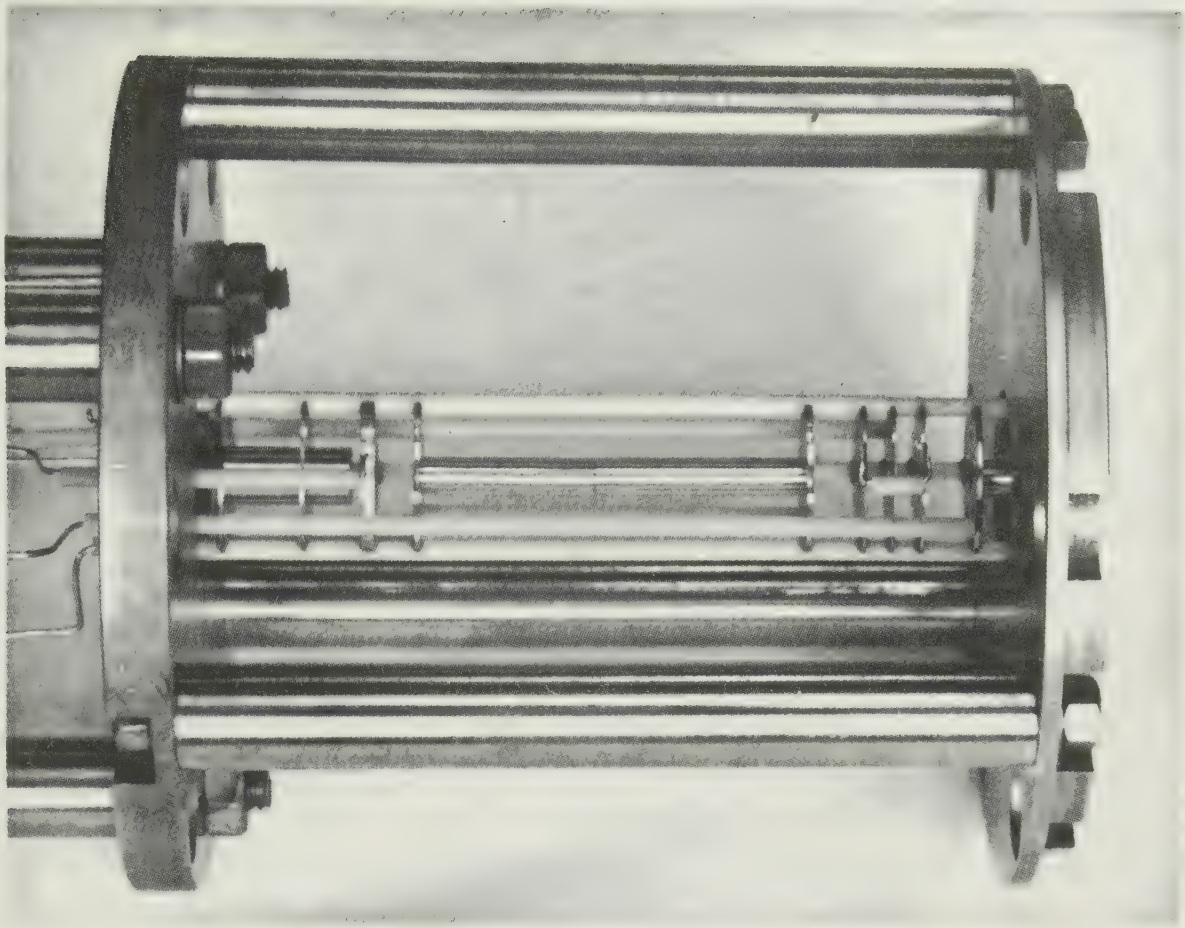
La figure III.4 montre une coupe et une photographie de canon à électrons. La source d'électrons est une cathode imprégnée à chauffage indirect, de surface émissive de 2/10e de mm de diamètre qui peut fournir un courant de l'ordre de 10^{-5}A pour un courant de chauffage de 0,6 A.

Cette cathode est immédiatement suivie d'un Wehnelt de type classique pour un canon du type Pierce à faisceau parallèle.

La première électrode, très proche de la surface de la cathode afin de travailler à basse tension, est prolongée par un long tube servant d'écran entre la cathode et les électrodes suivantes.

La variation de potentiel "retardateur" est appliquée sur l'anode médiane 3 du groupe de trois électrodes 2,3,4 ; les deux autres étant portées à des potentiels voisins afin d'éviter la pénétration des lignes de potentiel dans la région "retardatrice".

De même, la dernière électrode 5 est assez épaisse pour



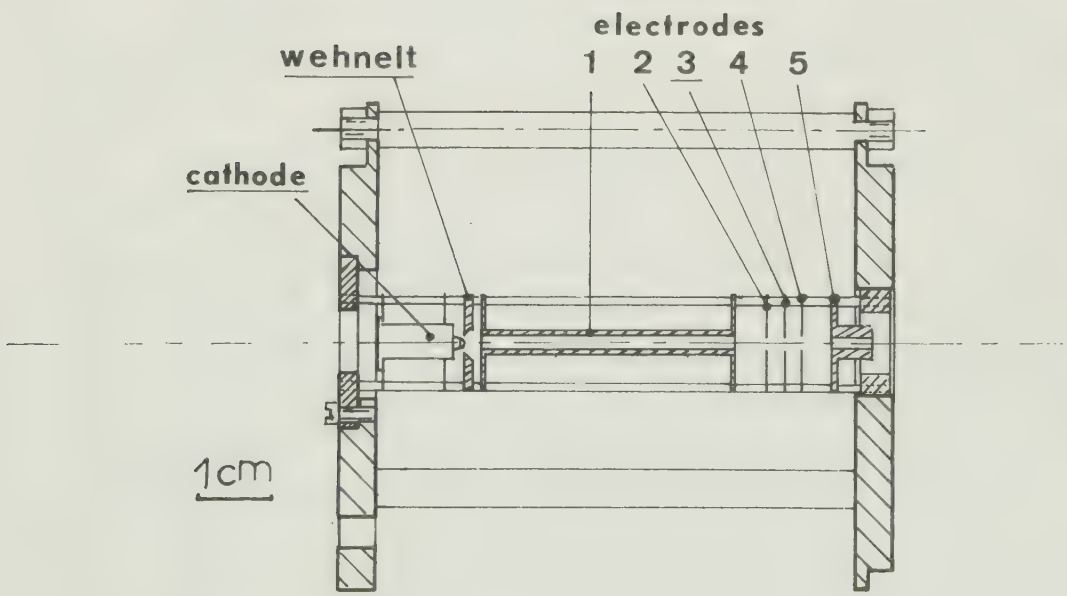


Fig.III.4 canon à electrons

diminuer la pénétration, vers le canon, des lignes de potentiel d'accélération. L'accélération des électrons à l'énergie désirée est alors assurée en polarisant l'ensemble du canon par rapport à l'électrode d'entrée de la chambre de collision portée à la masse.

L'ensemble du canon est réalisé en molybdène (ainsi d'ailleurs que toutes les pièces de l'appareil en regard du faisceau) Les diverses électrodes, après polissage et dégazage sous vide à 1700°, sont empilées sur une tige assurant leur centrage et soudées sur des tiges d'alumine par un procédé de vitrification sous vide.*

Pour des conditions de fonctionnement classique, le faisceau d'électrons est contrôlé par le Wehnelt et l'électrode 1 ; les électrodes 2, 4 et 5 sont polarisées (à peu près identiquement) de façon à juste laisser passer le faisceau total dont la distribution est ensuite coupée, à l'énergie désirée, par l'électrode 3.

V.2. Facteurs de détérioration de la résolution du faisceau électronique.

[illegible]

Les effets de charge d'espace peuvent jouer un rôle important dans la détérioration de la distribution du faisceau d'électrons.

Tout d'abord, les électrons ne sont pas extraits de la cathode, mais d'une charge d'espace l'entourant qui, dans un champ magnétique peut s'étendre assez loin de la cathode. Si l'électrode retardatrice est proche de la cathode, comme le cas s'est présenté avec un premier canon à électron dans lequel la séparation cathode - électrode retardatrice était de 12 mm, la distribution "RPD" se déforme, et la résolution se détériore considérablement.

---

* Le canon a été réalisé à la C.S.F. Levallois, service de M. Sauvage.

Dans le canon utilisé finalement, l'électrode 1 a été portée à 37 mm (fig. III.4) et ces effets de cathode ont disparu.

D'autre part, dans un faisceau cylindrique, de courant total I_o composé d'électrons de vitesse longitudinale v, la différence de potentiel ΔV entre bord et centre du faisceau peut être évaluée à l'aide de la relation approchée :

$$\Delta V = \frac{I_o}{4 \pi \varepsilon_o v}$$

cette différence de potentiel sera maximum au niveau de l'électrode retardatrice où la vitesse longitudinale des électrons est de l'ordre de $\left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2}$, k étant la constante de Boltzmann ; T température de la cathode, m masse de l'électron.

Donc, si la différence d'énergie,des électrons débloqués par l'électrode 3 ne doit pas excéder e Δ V, le courant total I_o doit être inférieur à :

I_o devra donc être inférieur à 10^{-7} A pour une variation d'énergie dans le faisceau de 0,1eV.

Enfin, d'après Hatwig et Ulmer [91], l'électrode retardatrice qui permet de couper brusquement la distribution d'énergie des électrons, peut créer une charge d'espace en son amont. Cette charge d'espace peut provoquer une relaxation totale ou partielle de la distribution tronquée. La méthode "RPD" reviendrait alors à soustraire une distribution relaxée d'une autre ; la distribution résultante n'étant alors guère meilleure que la distribution initiale, et ayant une forme étrange. Marmet [92] a montré que cet effet pouvait expliquer certaines structures ou cassures observées par des expérimentateurs au voisinage des seuils des fonctions d'ionisation ou de production de métastables.

Cet effet de charge d'espace est facilement décelable en observant les courbes d'établissement du courant, en l'absence de gaz-cible, en fonction du potentiel d'accélération : si cet effet de charge d'espace est important, la courbe d'établissement du courant correspondant a la distribution coupée, ne coïncide pas

avec la courbe correspondant à la distribution totale (pointillés de la fig. III.5.a). Un réglage des potentiels de polarisation du canon, en particulier des potentiels de Wehnelt et de l'électrode 1 permet alors d'obtenir les courbes en trait plein de la figure III.5.a, dans laquelle les tracés coïncident parfaitement.

V.2.2. Alignement du champ magnétique.

Si l'axe du solénoïde ne coïncide pas avec l'axe du canon, on observe une forte détérioration de la résolution du faisceau et, surtout, une variation sensible du courant total d'électrons, en fonction de l'énergie d'accélération. Les électrons les plus affectés par un mauvais alignement sont ceux qui possèdent la plus faible énergie. A nouveau ce phénomène s'observe parfaitement sur la courbe d'établissement du courant total d'électrons mesuré dans le collecteur d'électrons : un mauvais alignement est la cause d'un arrondissement de la partie supérieure de cette courbe, correspondant aux électrons ayant la plus faible énergie (courbe en pointillés de la fig. III.5.b.). Pour éliminer cet effet, le potentiel d'accélération est placé à une valeur correspondant à la partie de la courbe juste avant l'établissement total du courant (flèche dans la figure III.5.b, et le solénoïde est centré de façon à obtenir le courant maximum. Après plusieurs répétitions de cette opération, la coupure est parfaitement franche (fig.III.5.b), et le courant du faisceau total est totalement indépendant de la tension d'accélération jusqu'au moins 100 V.

V.2.3. Energie radiale des électrons.

Le problème qui de loin paraît limiter la résolution du faisceau, est celui posé par la vitesse radiale des électrons émis par la cathode. Dans un faisceau confiné par un champ magnétique, les électrons possèdent une composante longitudinale et une composante radiale telles, que leur parcours est une hélice si les interactions de charge d'espace sont négligeables. Les électrons sont donc dotés d'une distribution d'énergie transversale, qui, comme la distribution d'énergie longitudinale, sera fonction

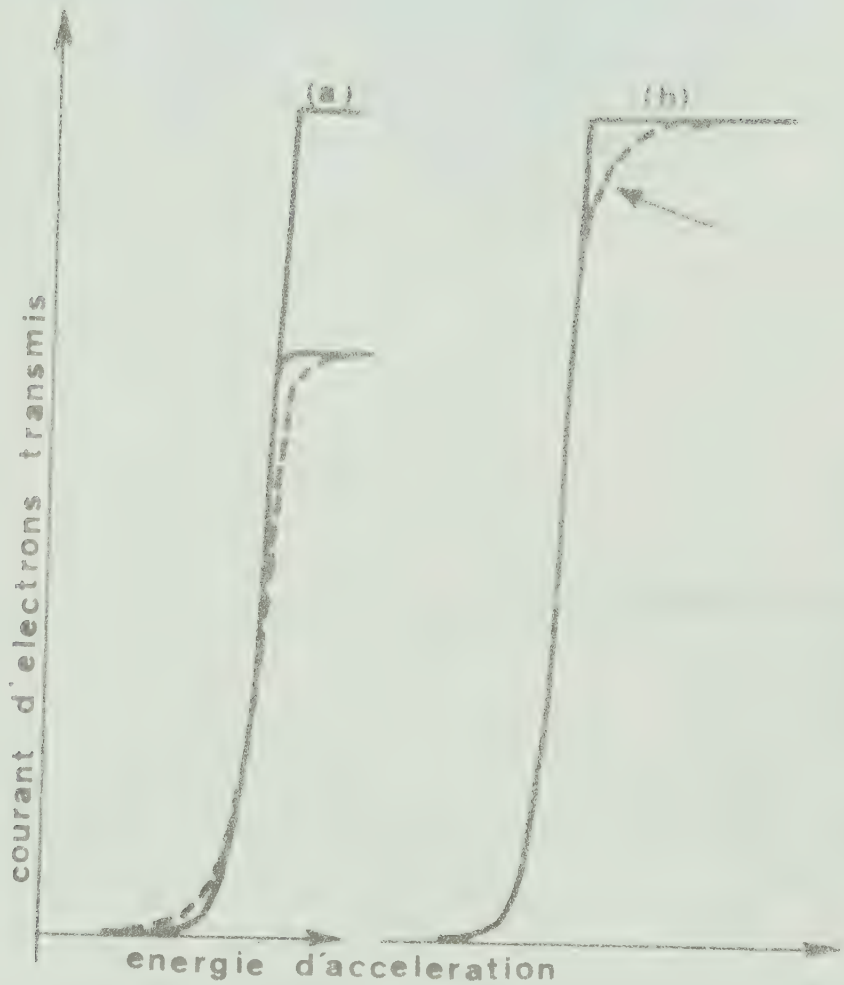


Fig III.5

a) Effets de charge d'espace

b) Effets d'alignement du champ magnétique

Fig.III.5

de la température de la cathode. Or, le raisonnement de base de la méthode "RPD" ne tient compte que de la distribution longitudinale : la tranche d'électrons sélectionnée par cette méthode n'est qu'une tranche de cette distribution, et non de la distribution totale : la distribution transversale n'est pas affectée par la méthode ; l'incertitude sur l'énergie des électrons sélectionnés sera donc une combinaison de la largeur de la bande longitudinale et de l'énergie transversale. Ainsi, la résolution en énergie des électrons est-elle limitée par cette distribution transversale.

Sous des conditions idéales, en l'absence d'effets de charge d'espace, la théorie [93] prédit que la distribution d'énergie doit être demi-Maxwellienne. Le courant par unité d'intervalle d'énergie, à une énergie E, est donné par [94] :

$$I(E) = I_o \left(\frac{E}{kT} \right) e^{-E/kT}$$

où E s'exprime en électron-volt, T est la température de la cathode en degré Kelvin, et où K, constante de Boltzmann, est égal à $\frac{1}{11.600}$ eV/°K. La figure III.6 montre cette distribution de courant, le courant total I_o étant normalisé à l'unité. Sur cette figure est aussi portée la distribution d'énergie transversale. La distribution d'énergie transversale a une largeur à mi-hauteur : $\Delta E_{1/2}$ de 0,693 kT, alors que celle de la distribution d'énergie totale est 2,45 kT. Ce qui signifie que, dans les meilleures conditions, la largeur à mi-hauteur de la distribution totale est à peu près 3,5 fois la largeur de la distribution d'énergie transversale (ou longitudinale [95]).

Ainsi pour une cathode portée à T = 1500°K :

$$\Delta E_{tot} \sim 330 \text{ meV} \qquad \text{et} \qquad \Delta E_{tr} \sim 90 \text{meV}$$

Ainsi un canon à électron "RPD" dont la cathode est portée à 1500°K (≈ température utilisée en cours d'expérience) a-t-il sa résolution limitée à 90 meV.

Il est possible de réduire cet élargissement en énergie transversale : une des méthodes consiste à utiliser des électrodes

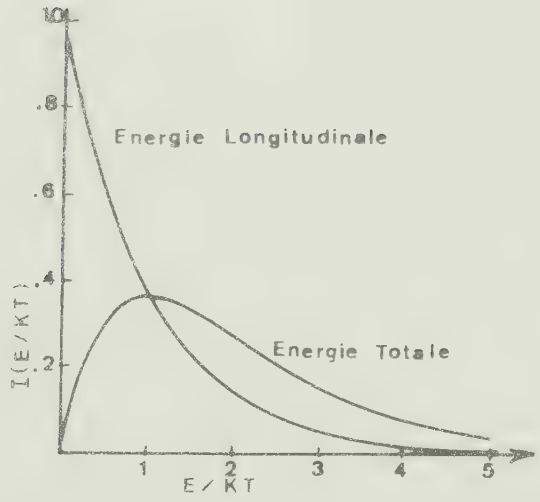

1.0
.8
.6
.4
.2
I(E/KT)
Energie Longitudinale
Energie Totale
1
2
3
4
5
E/KT

Fig.III.6

munies de très petites ouvertures dont le diamètre est inférieur aux diamètres des hélices que suivent les électrons ayant une trop grande énergie transversale. Le rayon de giration des électrons, fonction de leur vitesse transversale v_t, et de la fréquence cyclotron ω_c du champ magnétique B est :

$$r = \frac{vt}{\omega_c} = 33 \frac{\sqrt{E_t}}{B}$$

où r est exprimé en mm, E_t en électron-volt et B en Gauss. Donc pour arrêter des électrons dont l'énergie transversale est supérieure à 0,1eV, les électrodes doivent avoir des ouvertures de rayon inférieur à $\frac{2}{100}$ mm, ce qui est un très sérieux facteur de limitation du courant. De plus, un électron qui décrit une hélice de grand diamètre peut quand même franchir l'électrode, si cette trajectoire n'est pas centrée sur l'ouverture de cette électrode. Anderson et al [96], et Gordon et al. [95] ont montré que cet effet pouvait déformer la distribution en énergie. Enfin cette méthode suppose que tous les électrons stoppés par une électrode sont absorbés ; en fait, des électrons de faible énergie sont plus facilement réfléchis qu'absorbés par une surface métallique, ce qui provoquera un élargissement supplémentaire.

Une seconde méthode consiste à utiliser un champ magnétique décroissant entre cathode et électrode retardatrice, constant, ensuite, dans la chambre de collision. En effet, lorsque les électrons se déplacent dans un champ magnétique peu inhomogène (faible variation relative du champ devant la longueur d'onde cyclotron) leur énergie transversale reste constamment proportionnelle au champ magnétique. Cette méthode, utilisée dans le montage réalisé par la CSF Corbeville, ne semble pas avoir donné entière satisfaction, sans doute parce que la réalisation difficile de la décroissance du champ entraînait de fortes inhomogénéités locales perturbant la distribution électronique.

Dans notre appareil, le canon à électrons et la chambre de collision ont été réalisés de façon à ce que le faisceau total d'électrons ne soit intercepté par aucune surface métallique : les

orifices du canon ont un diamètre de 1,8 mm, très supérieur au diamètre d'un faisceau d'électrons issu d'une cathode de 0,2 mm de diamètre, et confiné par un champ magnétique de 500 Gauss. Nous n'avons pas essayé de réduire l'énergie rotationnelle des électrons, ce qui, normalement, devrait limiter la résolution du canon à 90meV environ. Si cette résolution est la résolution de tout le système, notre appareil sera quand même supérieur aux autres systèmes existant pour lesquels une résolution inférieure à 200 meV n'a jamais été observée.

Si le facteur de limitation de la résolution du canon est l'énergie de rotation, il est nécessaire de vérifier que la largeur ΔE de la distribution RPD longitudinale lui est inférieure. Ceci est vérifié expérimentalement à partir des courbes d'établissement du courant en fonction du potentiel d'accélération: La courbe A de la figure III.7 représente la courbe d'établissement du courant mesuré dans le collecteur, lorsque l'électrode retardatrice laisse passer le faisceau total. La dérivée de cette courbe est la courbe B(obtenue par différentiation électronique) qui représente donc la distribution en énergie longitudinale. On peut aussitôt remarquer la déformation de cette courbe B du côté basse énergie par rapport à une distribution Maxwellienne.

Les courbes C et D sont respectivement : C, la courbe d'établissement du courant lorsque l'électrode retardatrice est polarisée de façon à couper la distribution longitudinale, et D sa dérivée.

La courbe E correspond à une variation de 20 mV du potentiel de l'électrode retardatrice, et F, sa dérivée. Si les courbes D et F sont soustraites graphiquement, la largeur à mi-hauteur de la courbe D-F représente la largeur à mi-hauteur de la distribution longitudinale "RPD" , qui doit être égale à 20 meV si le canon fonctionne correctement. Ceci est vérifié sur la courbe D-F de la figure III.7.

La forme des courbes d'établissement de courants total et partiel détermine donc la résolution de la distribution longitudinale "RPD", et peut donc servir aux réglages du canon à électrons et du champ magnétique, comme nous l'avons vu plus haut.

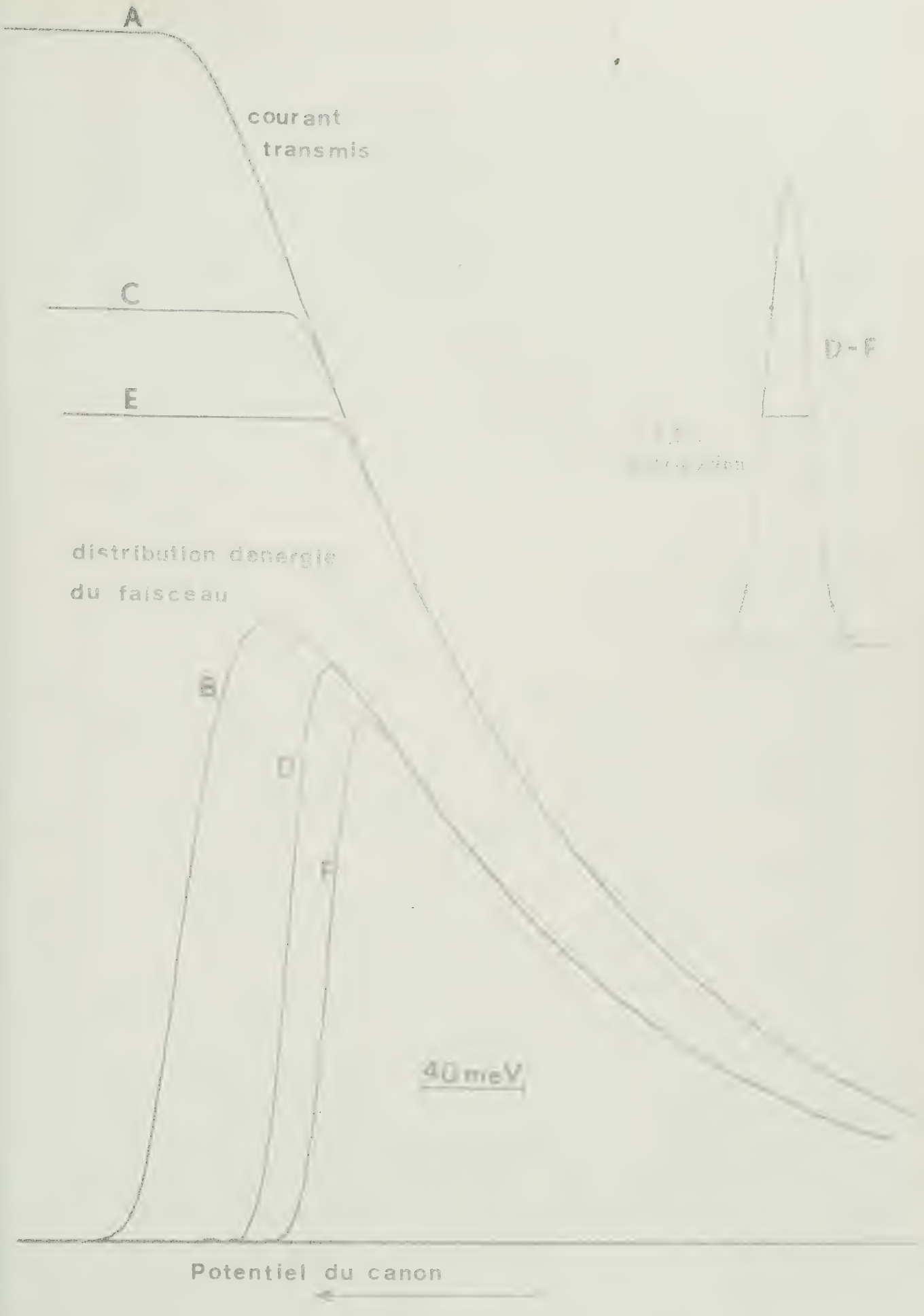

A
courant
transmis
C
E
D - F
distribution denergie
du faisceau
B
D
F
40meV
Potentiel du canon

Fig.III.7

En fait, le seul moyen d'évaluer expérimentalement la largeur de la distribution transversale est d'observer la résolution des spectres obtenus. Pour un courant total de 30 nA, l'électrode retardatrice étant polarisée de façon à laisser passer 10 nA (distribution longitudinale coupée du côté basse énergie), la largeur des pics des spectres d'électrons piégés est de l'ordre de 100 mV, lorsque l'épaisseur de la tranche de distribution (largeur de modulation ΔV_R) est égale ou inférieure à 100 meV, ce qui confirme le rôle de la distribution transversale.

Cependant, les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque la coupure est placée du côté haute énergie de la distribution longitudinale ; l'électrode retardatrice est polarisée de façon à ne laisser passer que 60 n A à partir d'un courant total de 600 nA.

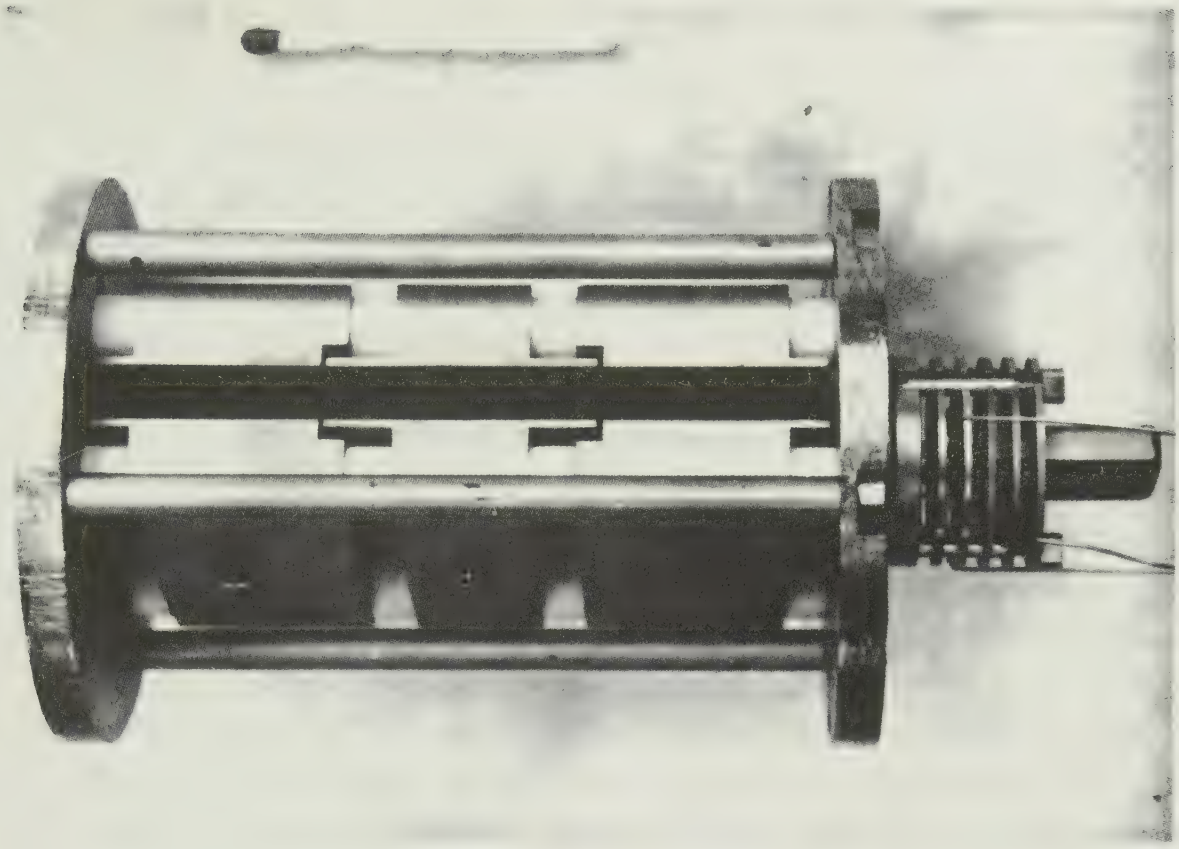
Dans ce cas, nous verrons que pour le même mode de collection des électrons dans la chambre de collision (mode "plateau" du paragraphe suivant), la résolution des spectres est de l'ordre de 70meV, et semble être limitée, non plus par la résolution du canon, mais par celle de l'analyse des électrons dans la chambre de collision. Dans ce cas, les hypothèses faites dans ce paragraphe sont fausses : les 9/10e du faisceau, stoppés à l'électrode retardatrice créent une charge d'espace dont les effets faussent tout le raisonnement précédent.

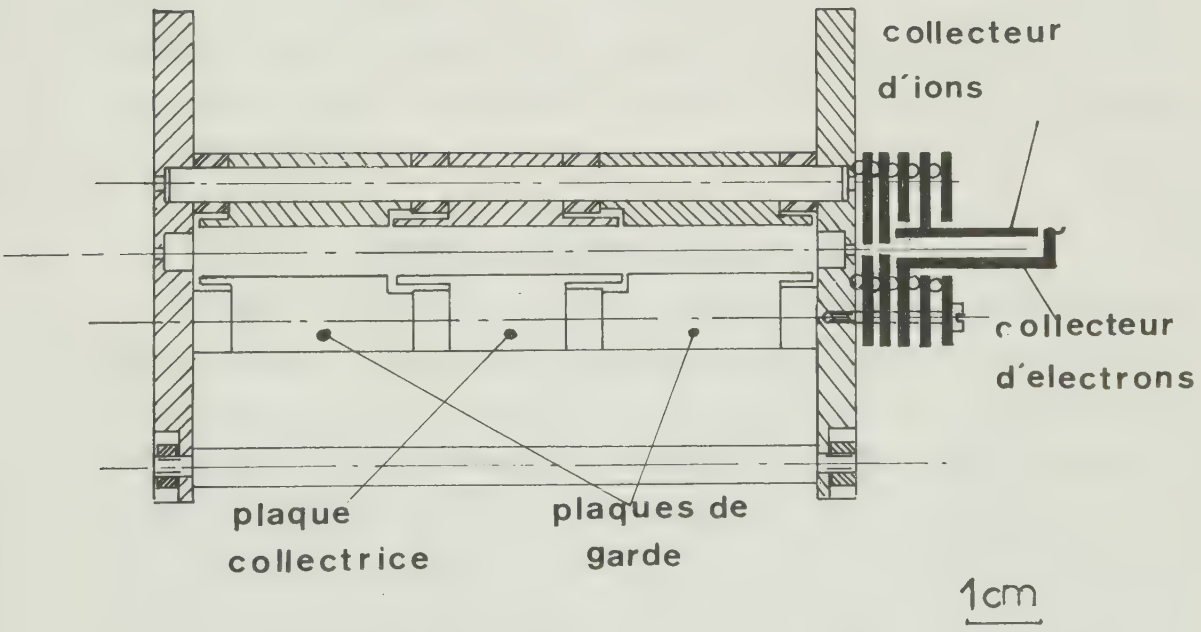
VI. Chambre de collision

VI.1. Description et réalisation

La figure III.8 montre une coupe schématique et une photographie de la chambre de collision.

Cette chambre est constituée de deux plaques parallèles en molybdène séparées de 6 mm, et montées sur des tiges d'alumine entre les deux disques d'entrée et de sortie de la chambre. Chaque plaque est composée de trois pièces : 2 plaques de garde de part et d'autre d'une plaque collectrice, isolées entre elles par des cales en alumine. Les plaques sont dessinées et réalisées de façon à ce que le faisceau ne puisse "voir" les isolants qui, en se chargeant, perturberaient les potentiels de la chambre.





Chambre de collision

Fig.III.8

Le faisceau pénètre dans la chambre par un orifice de 1mm de diamètre, et la quitte par une fente de 10mm sur 1mm, parallèle aux plaques.

VI.2. Modes d'utilisation

VI.2.1. Spectres aux seuils d'excitation

Lorsque les deux jeux de plaques parallèles sont polarisés positivement par rapport à l'entrée et à la sortie de la chambre, on obtient un puits de potentiel positif sur l'axe de la chambre. Les électrons qui, après une collision inélastique ont une énergie résiduelle insuffisante pour sortir du puits, diffusent par chocs élastiques successifs vers les plaques où ils sont collectés. La meilleure résolution est obtenue en réduisant la profondeur du puits, ce qui est réalisé en diminuant le potentiel des deux plaques.

Expérimentalement, les meilleurs spectres aux seuils ont été obtenus lorsque les plaques étaient polarisées négativement, ($\simeq$ 1 volt) par rapport à la masse : on observe alors des pics bien résolus à chaque seuil d'excitation, dont la hauteur est d'autant mieux reliée à la section efficace que la résolution est bonne, comme le montrent les spectres au seuil de l'hélium (§ IV.4.1).

VI.2.2. Spectres à grand puits de potentiel

Dans le cas idéal d'un faisceau d'électrons parfaitement monocinétique, un spectre d'excitation aux seuils sera composé d'une série de pics. Chacun des pics est composé du côté basse énergie par la fonction d'excitation de l'état énergétiquement correspondant. Cette fonction d'excitation est parcourue jusqu'à une énergie eW au-dessus du seuil, si W est la profondeur du puits de potentiel appliqué. A cette énergie, les électrons ayant subi une collision inélastique, ont une énergie suffisante pour sortir du puits de potentiel, et échapper à la collection. Le flanc haute énergie du pic sera donc formé par une brusque cou-

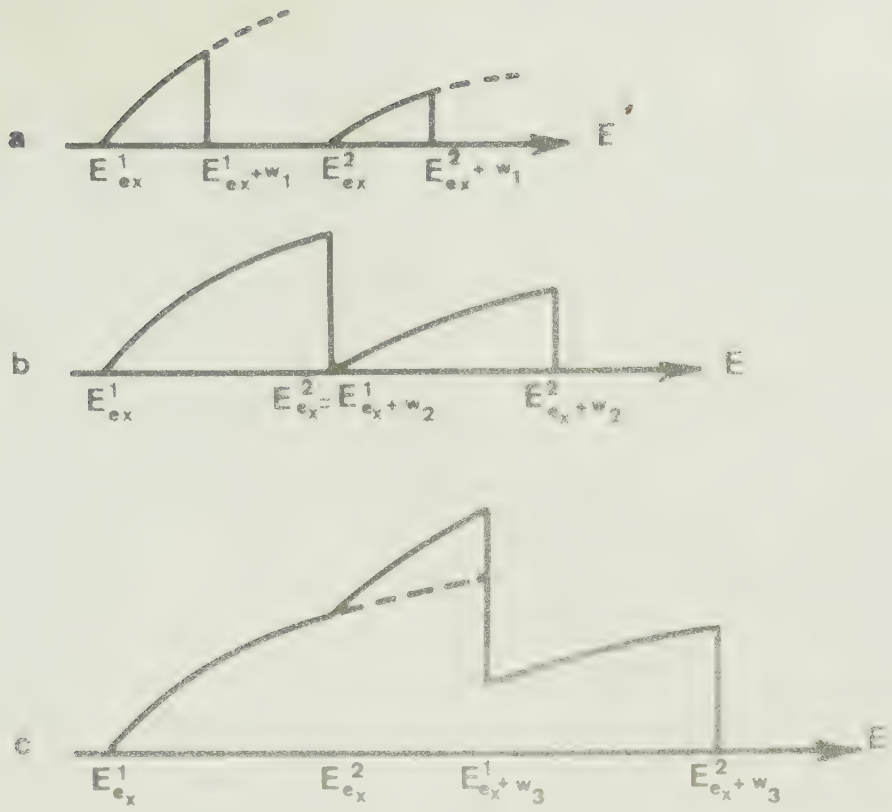
pure ; le courant collecté dans la chambre retombe à zéro jusqu'au seuil d'excitation suivant. Nous verrons, dans le paragraphe consacré au calibrage en énergie des spectres, les erreurs introduites par la dispersion en énergie du faisceau d'électrons. Pour une grande profondeur W du puits de potentiel, tous les électrons ayant subi une collision inélastique, sont collectés. Le spectre d'électrons piégés, compris entre le premier seuil d'excitation E_{ex} et $E_{ex} + W$, représente alors la variation de la section efficace inélastique totale en fonction de l'énergie des électrons.

VI.2.3. Evolution des spectres d'électrons piégés en fonction de la profondeur du puits.

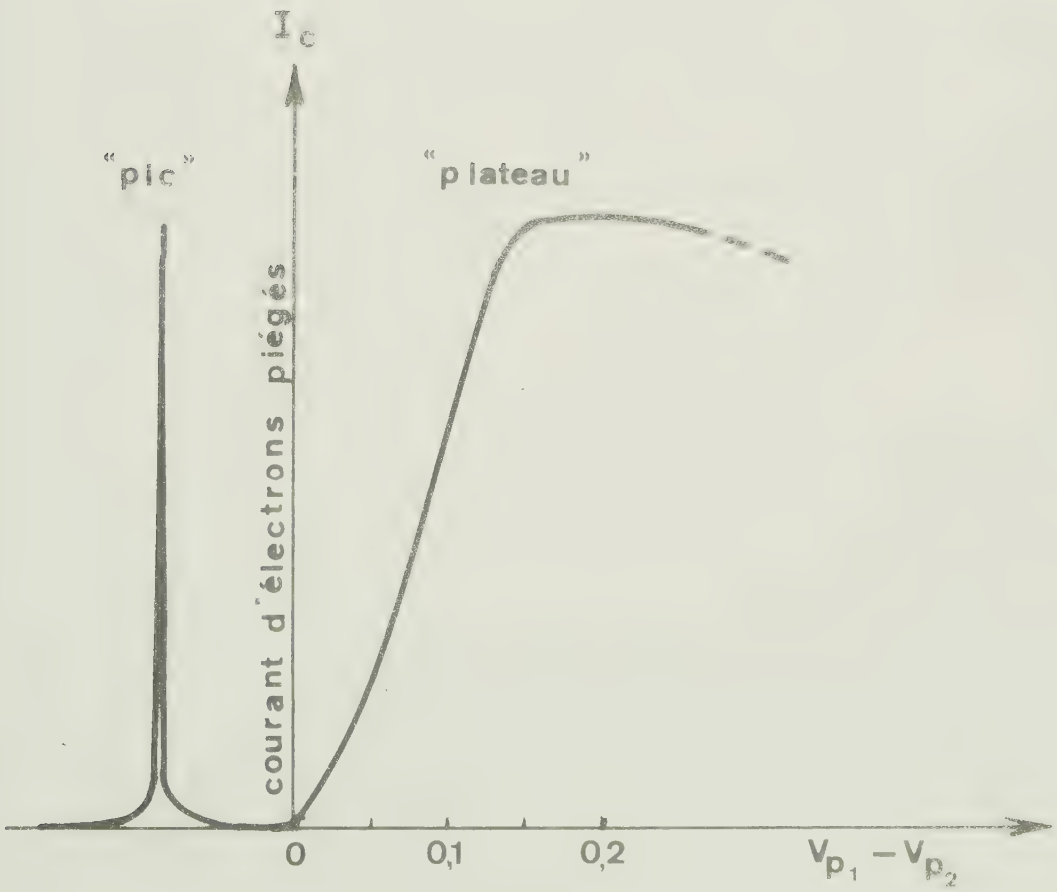
Considérons deux niveaux d'excitation situés aux énergies E^1_{ex} et E^2_{ex}. Dans un spectre d'électrons piégés, ces niveaux correspondront à 2 pics. Chacun de ces pics est formé, comme nous venons de le voir, par la fonction d'excitation du côté basse énergie, et une coupure verticale produite par le puits de potentiel du côté haute énergie (Fig. III.9.a). L'énergie à laquelle se produira la coupure dépend de la profondeur W du puits. Pour des profondeurs de puits de potentiel croissantes, les pics dûs à la coupure artificielle, se déplaceront dans les spectres correspondants, vers les énergies plus élevées (Fig. III.9.b). Lorsque la profondeur du puits est supérieure à la différence $E^2_{ex} - E^1_{ex}$ (Fig. III.10.c), le spectre correspondant représentera la fonction d'excitation totale du gaz étudié, depuis le seuil E^1_{ex} jusqu'à l'énergie $E^1_{ex} + W$, avec à partir de l'énergie E^2_{ex} une contribution des électrons ayant excité le 2e état.

Il sera donc possible, en soustrayant la partie du spectre obtenue à faible puits, et correspondant au 2e état d'excitation du spectre à grand puits, d'obtenir la fonction d'excitation du premier état au-delà du seuil du second (pointillés de la fig. III.9.c).

Si dans une série de spectres, à profondeur de puits de potentiel croissante, on observe un pic qui reste à une énergie fixe d'un spectre à l'autre, ce pic est lié à une structure dans



Fig_III_9 Evolution des spectres d'électrons piégés en fonction de la profondeur W du puits de potentiel



Fig_III_10

Variation du courant d électrons piegés en fonction de la différence de potentiel entre les plaques P_1 (collectrice) et P_2 pour une accélération et une profondeur de puits données

la fonction d'excitation et sera dû à une résonance. Ainsi, en traçant une série de spectres d'électrons piégés pour des profondeurs de puits systématiquement croissantes, il sera possible de détecter des résonances, et d'estimer dans quelle fonction d'excitation elles ont lieu.

Le fonctionnement et le réglage de la chambre de collision, si une bonne résolution est nécessaire, est très délicat et exige beaucoup de patience. De toutes façons, des résultats cohérents ne seront obtenus que si les surfaces métalliques de tout le système, sont très propres : malgré les bonnes conditions de vide, les états de surface et donc, les potentiels de contact, évoluent avec le temps, et la résolution se détériore. Le meilleur nettoyage, après bien des essais, reste le microbillage qu'il faut renouveler à peu près tous les quinze jours.

VI.3. Modes de collection

Le courant d'électrons piégés est, en général, recueilli sur une des plaques centrales de la chambre de collision. Pour une énergie d'accélération E_a fixe et supérieure au seuil d'excitation du gaz étudié, et pour une profondeur de puits de potentiel pratiquement constante, la variation du courant d'électrons piégés mesurée sur la plaque P_1 en fonction de la difference de potentiel entre la plaque P_1 et la plaque centrale P_2 qui lui fait face, est schématisée sur la figure III.10.

VI.3.1. Mode "plateau"

Le courant d'électrons croit et passe par un maximum plat lorsque la plaque P_1 est polarisée positivement (+ 0,[illegible] V) par rapport à la plaque P_2. Ce mode de collection est le mode usuel utilisé lors de l'étude de l'évolution des spectres en fonction de la profondeur du puits de potentiel. Dans ce mode de collection la résolution de la chambre de collision mesurée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic d'un spectre au seuil, est de l'ordre de 70.[illegible]me V (pic "E" de N_2, chapitre IV.[illegible]). Ce mode de collection, particulièrement stable et de réglage

facile il semble que ce soit la chambre de collision, c'est à dire le mode d'analyse, qui introduise le facteur limitatif de la résolution du système.

VI.3.2. Mode "Pic"

Cependant, on observe un pic de courant lorsque le potentiel V_P, de la plaque collectrice est légèrement plus faible ($\simeq$ 80meV) que le potentiel de la plaque P_2.

Ce pic, extrêmement fin (quelques millivolts de large), facilement observable expérimentalement (lorsque son existence est connue), correspond à un mode de collection qui n'a pu encore être expliqué, et qui doit être dû à une configuration très particulière des lignes de champ électrique dans la chambre de collision. Ce mode de collection, découvert depuis peu, fournit des spectres d'électrons piégés d'une résolution extrêmement fine puisque, comme nous le verrons à la fin de ce travail, il est possible de détecter dans les spectres à grand puits de potentiel des structures de résonance d'une finesse de milliélectronvolts de largeur. Cependant, bien que les spectres soient parfaitement reproductibles, ce mode "pic" reste difficile à utiliser : la moindre variation de la différence de potentiel $V_{P2} - V_{P1}$ correspond à une chute de courant d'électrons piégés énorme, et entraine des résultats aberrants.

VII. Collecteur d'électrons du faisceau

Le collecteur d'électrons était à l'origine une simple cage de Faraday qui présentait l'inconvénient de réfléchir des électrons lorsqu'il était faiblement polarisé, et des ions lorsqu'il l'était fortement.

Ceci a été résolu en réalisant un collecteur en forme de boîte dont un des côtés est remplacé par une plaque électriquement isolée servant à collecter les ions formés. En fonctionnement normal, le collecteur d'électrons est porté à 180 V, et le collecteur d'ions à 90 V.

VIII. Technique de contrôle et de mesure

La figure III. 11 représente un schéma du système de contrôle et de mesure. Toutes les polarisations de l'appareil sont fournies par des piles, et des potentiomètres à 10 tours de 10^3 Ohms. Le chauffage de la cathode qui demande 7 V et 0,6 A, est réalisé à l'aide d'une batterie d'automobile de 12 V.

Les électrodes du canon sont polarisées par rapport à la cathode, et tout le canon est polarisé par la tension d'accélération à partir d'un potentiomètre à 10 tours de 10^4 Ohms actionné par un moteur.

Plutôt que d'appliquer la méthode "RFA" en changeant manuellement le potentiel de retard et en enregistrant les deux valeurs correspondantes du courant d'électrons piégés, cette opération est réalisée automatiquement en ajoutant un faible potentiel sinusoïdal au potentiel retardateur constant, et permet de détecter la composante modulée correspondante du courant d'électrons piégés et permet une amplification sûre du signal détecté. Ces opérations sont réalisées à l'aide d'un détecteur synchrone "PAR HR_8" ; cet appareil délivre un signal sinusoïdal d'amplitude et de fréquence réglables qui est appliqué à l'électrode retardatrice à travers un transformateur d'isolement. La composante modulée du courant d'électrons piégés qui lui correspond, est séparée de la composante continue par un circuit RC, injecté dans le "PAR", qui mesure la composante ayant un déphasage choisi et la même fréquence que le signal qu'il fournit.

Ce détecteur synchrone possède une impédance d'entrée de 10^8 Ohms, et peut détecter 10^{-7} V, ce qui permet de mesurer des courants de l'ordre de 10^{-15} A , sans utiliser d'autre amplificateur.

Les courants mesurés dans cette expérience sont faibles et pour être détectés exigent une détection synchrone. Le rapport signal sur bruit peut encore être amélioré en intégrant le signal de sortie : les spectres aux seuils à bonne résolution présentés

---

x Princeton Applied Research Co.

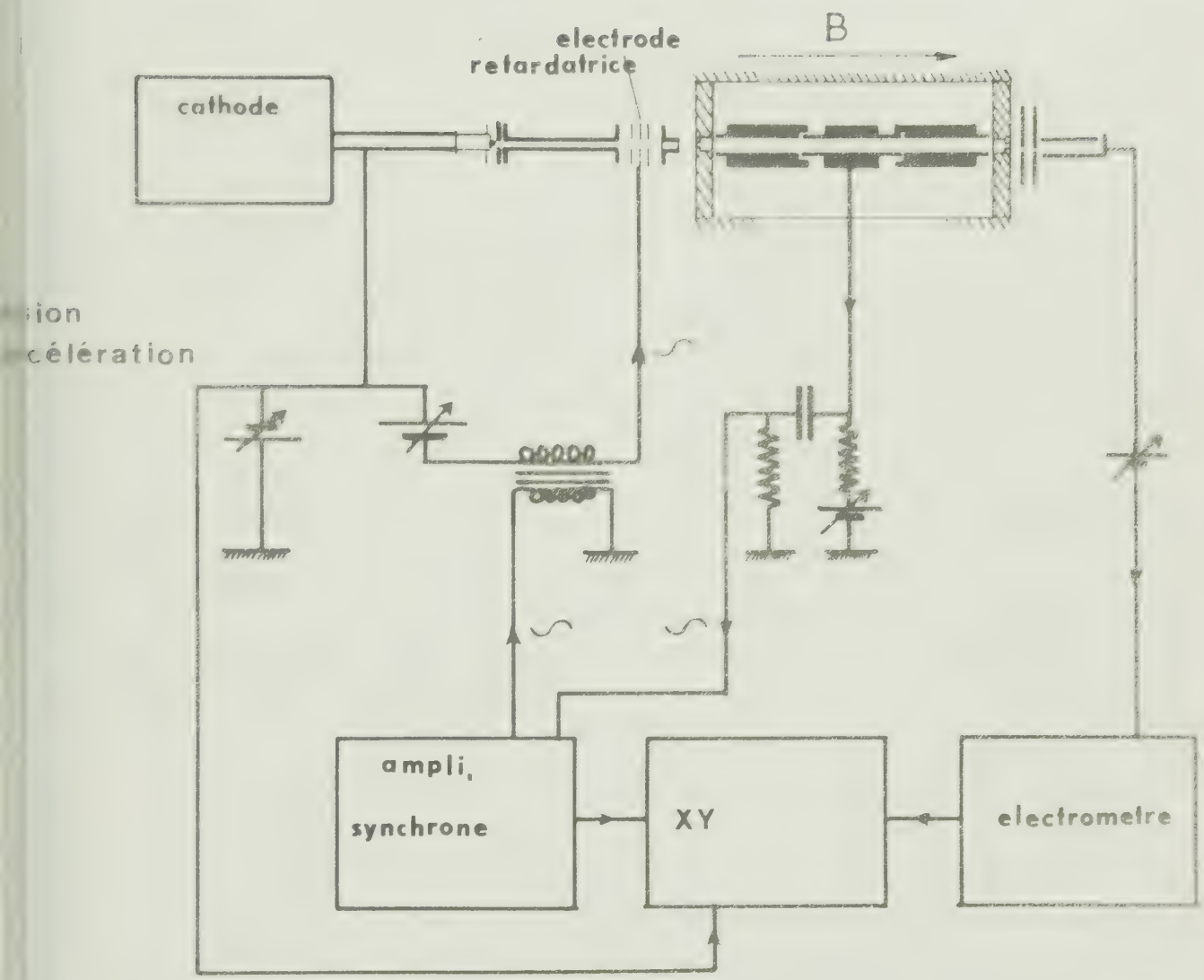


Fig.III.11 Système de mesure et de controle

dans le chapitre suivant, ont été obtenus avec une constante d'intégration de 10S, et ont nécessité jusqu'à 70 heures d'enregistrement pour un même spectre.

IX. Etalonnage en énergie d'un spectre d'électrons piégés.

L'énergie des électrons dans la chambre de collision est obtenue en ajoutant la valeur de la profondeur du puits au potentiel d'accélération. Cependant, les valeurs mesurées de ces deux potentiels, du fait des potentiels de contact, ne sont pas les véritables potentiels agissant sur les électrons. Ainsi des résultats obtenus dans d'autres laboratoires avec des systèmes identiques, ont été présentés avec une erreur d'étalonnage en énergie pouvant aller jusqu'à 0,3 eV.

En fait, les seules méthodes de calibrage de l'échelle d'énergie sont : - soit l'identification complète d'une structure du spectre à partir des valeurs spectroscopiques (cas de N_2) ;

- soit, un calibrage à partir d'une structure connue d'un autre gaz. Dans ce cas, les deux gaz doivent être introduits simultanément dans la chambre de collision pour éviter des variations des potentiels de contact (cas de H_2) ;

- soit, d'utiliser la position en énergie d'une structure résonnante du gaz étudié, obtenue à partir d'un autre système expérimental.

Dans un spectre d'excitation au seuil, le maximum du pic d'électrons piégés ne correspond pas au seuil du processus inélastique correspondant. En effet, considérons un processus inélastique dont la section efficace varie linéairement à partir du seuil E_{ex}. Dans le cas d'un faisceau d'électrons de résolution infinie ($\Delta E = o$) le courant d'électrons piégés a un seuil linéaire jusqu'à une valeur $E_{ex} + W$ où a lieu la coupure produite par le puits. Dans le cas idéal, le pic d'électrons piégés débute à l'énergie E_{ex}, aura un maximum à $E_{ex} + W$ et une largeur à mi-hauteur $\Delta E = \frac{W}{2}$.

Dans le cas d'un faisceau ayant une distribution gaussienne dont la dispersion en énergie est égale à la moitié de la profondeur du puits ($\Delta E = \frac{W}{2}$), le pic d'électrons piégés est arrondi, a son maximum entre l'énergie E_{ex} et $E_{ex} + W$, et commencera avant que l'énergie des électrons, c'est à dire l'énergie correspondant au maximum de la distribution, n'atteigne la valeur E_{ex} du seuil. Donc, dans ce cas, ainsi d'ailleurs que dans le cas où la distribution en énergie est de forme exponentielle, l'énergie au seuil E_{ex} du processus se trouve quelque part entre le début et le maximum du pic d'électrons piégés.

En pratique, ni la distribution du faisceau, ni la forme exacte du puits de potentiel ne sont connues, si bien que l'évaluation précise, sur un spectre, de la position d'un seuil d'excitation n'a pas été tentée. Ainsi, pour pouvoir facilement identifier les différentes structures des spectres aux seuils, les seuils des différents processus ont toujours été placés au maximum du pic de courant d'électrons piégés.

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre sont présentés quelques résultats obtenus à l'aide du système "RPD", qui, dans certains cas, sont complétés par des résultats obtenus à l'aide des filtres électrostatiques. En utilisant l'appareil avec la plus faible profondeur de puits et le mode de collection du type "plateau" (§ III.6.3), les spectres aux seuils de N_2, CO, H_2, D_2, He sont obtenus avec une résolution comprise entre 70 et 150meV. L'étude de l'évolution des spectres d'électrons piégés en fonction de la profondeur du puits de potentiel révèle des structures de résonances dans les cas de CO, H_2, D_2 et de He.

En fin de chapitre, les premiers résultats, encore incomplets, obtenus avec le mode de collection du type "pic", correspondent à une résolution de l'ordre de 15meV qui, dans le cas de l'Helium, permet de mettre en évidence des structures de résonances beaucoup plus complexes que prévues.

IV.1. Azote

Dans le tableau ci-dessous figurent les quelques états de la molécule d'azote (dont il sera spécifiquement question dans la suite de ce paragraphe), leur configuration électronique ainsi que l'énergie nécessaire pour exciter le niveau de vibration V" =o de ces états à partir du niveau V' = 0 de l'état fondamental. Il est à noter que l'état $E^3\ \Sigma_g^+$ (11,87 eV) est le premier état de Rydberg de la molécule.

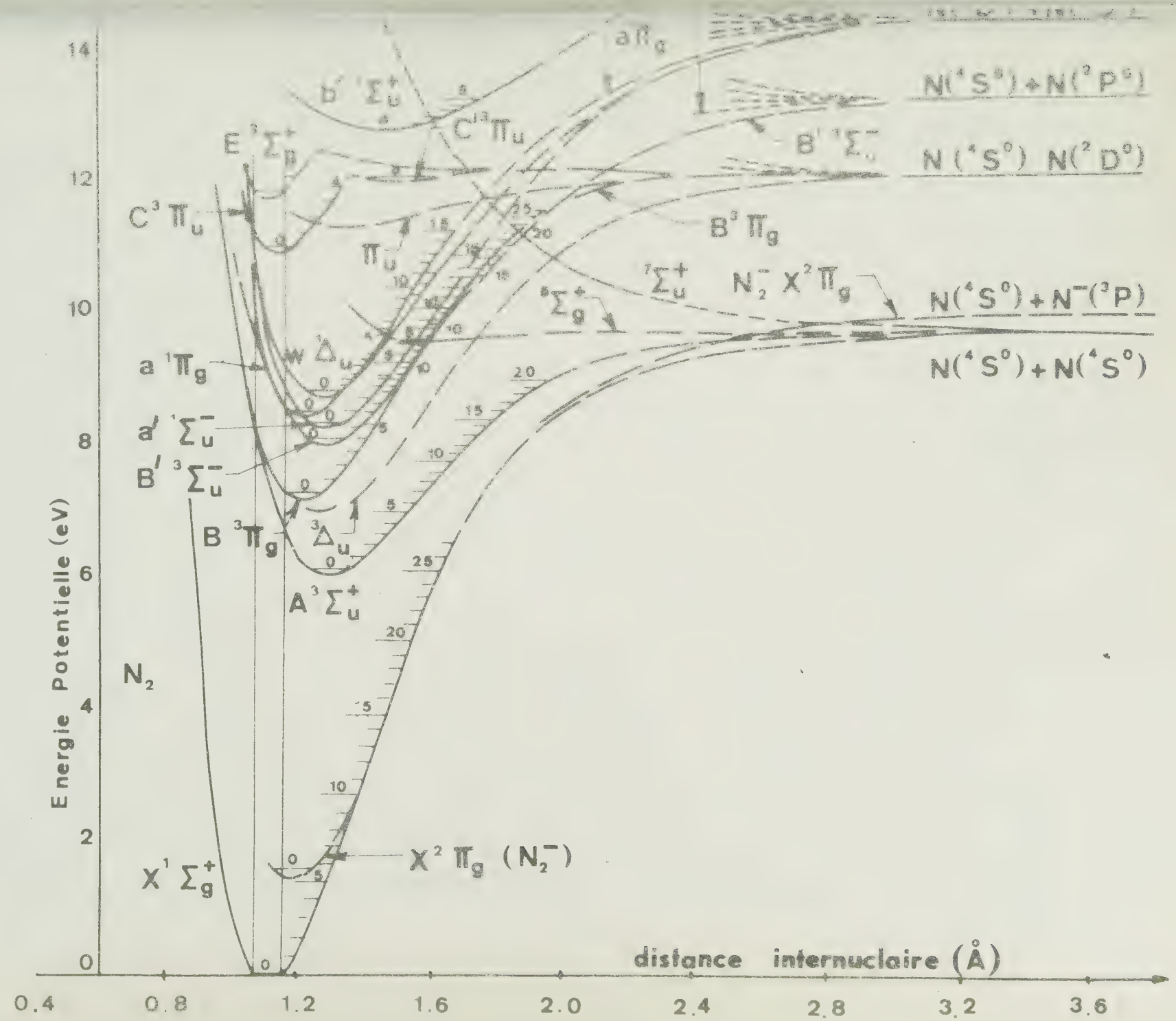

Energie Potentielle (eV)
distance internuclaire (Å)
N2
X1Σg+
X2Πg (N2−)
A3Σu+
B3Πg
B'3Σu−
a'1Σu−
a1Πg
3Δu
1Δu
C3Πu
E3Σg+
b'1Σu+
C'1Πu
aΠg
B'1Σu−
B3Πg
7Σu+
N2− X2Πg
5Σg+
Πu
N(4S°)+N(2P°)
N(4S°) N(2D°)
N(4S°)+N−(3P)
N(4S°)+N(4S°)

Fig.IV.1

	Etat	Configuration							Energie (eV) $v'=0 \rightarrow v''=0$
X	$^1\Sigma_g^+$	$(1\sigma_g)^2$	$(1\sigma_u)^2$	$(2\sigma_g)^2$	$(2\sigma_u)^2$	$(1\pi_u)^4$	$(3\sigma_g)^2$		0
A	$^3\Sigma_u^+$	"	"	"	"	$(1\pi_u)^3$	$(3\sigma_g)^2$	$(1\pi_g)$	6,17
B	$^3\Pi_g$	"	"	"	"	$(1\pi_u)^4$	$(3\sigma_g)$	$(1\pi_g)$	7,35
a	$^1\Pi_g$	"	"	"	"	"	"	"	8,55
	$^5\Sigma_g^+$	"	"	"	"	$(1\pi_u)^2$	$(3\sigma_g)^2$	$(1\pi_g)^2$	
		"	"	"	"	$(1\pi_u)^3$	$(3\sigma_g)$	$(1\pi_g)(3\sigma_u)$	
C	$^3\Pi_u$	"	"	"	$(2\sigma_u)$	$(1\pi_u)^4$	$(3\sigma_g)^2$	$(1\pi_g)$	11,03
E	$^3\Sigma_g^+$	"	"	"	$(2\sigma_u)^2$	$(1\pi_u)^4$	$(3\sigma_g)..(3s\sigma_g)$		11,87
	$^2\Sigma_g^+$	"	"	"	"	"	"	$(3s\sigma_g)^2$	11,48

De plus la figure IV.1. représente les courbes d'énergie potentielle de ces différents états.

IV.1.1. Introduction

L'excitation de l'azote par impact électronique a été très étudiée au-dessus du seuil à l'aide de filtres électrostatiques et les résultats de ces études ont été discutés dans un article de revue par Lassettre [97]. La principale caractéristique des spectres de perte d'énergie obtenus à faible angle et à énergie incidente moyenne est l'excitation de l'état a $^1\Pi_g$ dont le seuil est à 8,55eV ; et qui domine le spectre jusqu'à 12eV. L'excitation des états triplets A $^3\Sigma_u^+$ (6,17eV),

$B\ ^3\Pi_g$ (7,35 eV) et $C^3\Pi_u$ (11,03eV) est très faible aux faibles angles [98], mais aux grands angles devient comparable à celle de l'état $a^1\Pi_g$ [99]. Aux très hautes énergies (25KeV) Geiger [100] n'obtient aucune structure avant 12,5eV.

La première étude de l'excitation au seuil de l'azote a été faite par Schulz [101] en utilisant la méthode des électrons piégés. Le spectre obtenu présentait trois pics entre 6 et 12eV d'énergie incidente qui furent attribués à l'excitation des états $A\ ^3\Sigma_u^+$, $a^1\pi_g$ et $C^3\Pi_u$.

Brongersma et al [89], avec un appareil du même type, ont obtenu un spectre au seuil nettement mieux résolu (Δ = 300meV) le premier pic, dans lequel des structures de vibration apparaissent entre 7 et 9eV, a été attribué à l'excitation de l'état $B^3\Pi_g$, la bosse entre 9 et 11,5eV à l'excitation de l'état $a'^1\Sigma_g$ et le grand pic à 12eV à l'excitation de l'état $E^3\Sigma_g^+$. Pour que les spectres des deux groupes soient en accord, il était nécessaire de déplacer le spectre de Schulz de 0,4eV vers les hautes énergies. Compton et al [86] ont étudié l'excitation au seuil de N_2 en utilisant la méthode du SF_6 et ont obtenu un spectre semblable à celui de Schulz, conduisant à la même identification.

IV.1.2. Spectre d'excitation au seuil.

La figure IV.2. montre le spectre d'excitation au seuil de N_2 *. La série vibrationnelle visible au début du spectre a des intensités relatives et une fréquence de vibration qui correspondent parfaitement aux valeurs spectroscopiques [103, 102, 104] de l'état $B\ ^3\Pi_g$. Ainsi un étalonnage à l'aide d'un autre gaz est inutile et l'échelle d'énergie est fixée à 10meV près dans ce spectre dans lequel, pour simplifier l'identification, les pics sont placés à l'énergie du niveau correspondant.

Les principales caractéristiques des structures observées dans la région 6-12,5eV sont données dans la table IV.1. Jusqu'à 6eV le courant d'électrons piégés est nul. L'ion négatif tempo-

---

* Voir la liste de nos publications à la fin de ce travail.

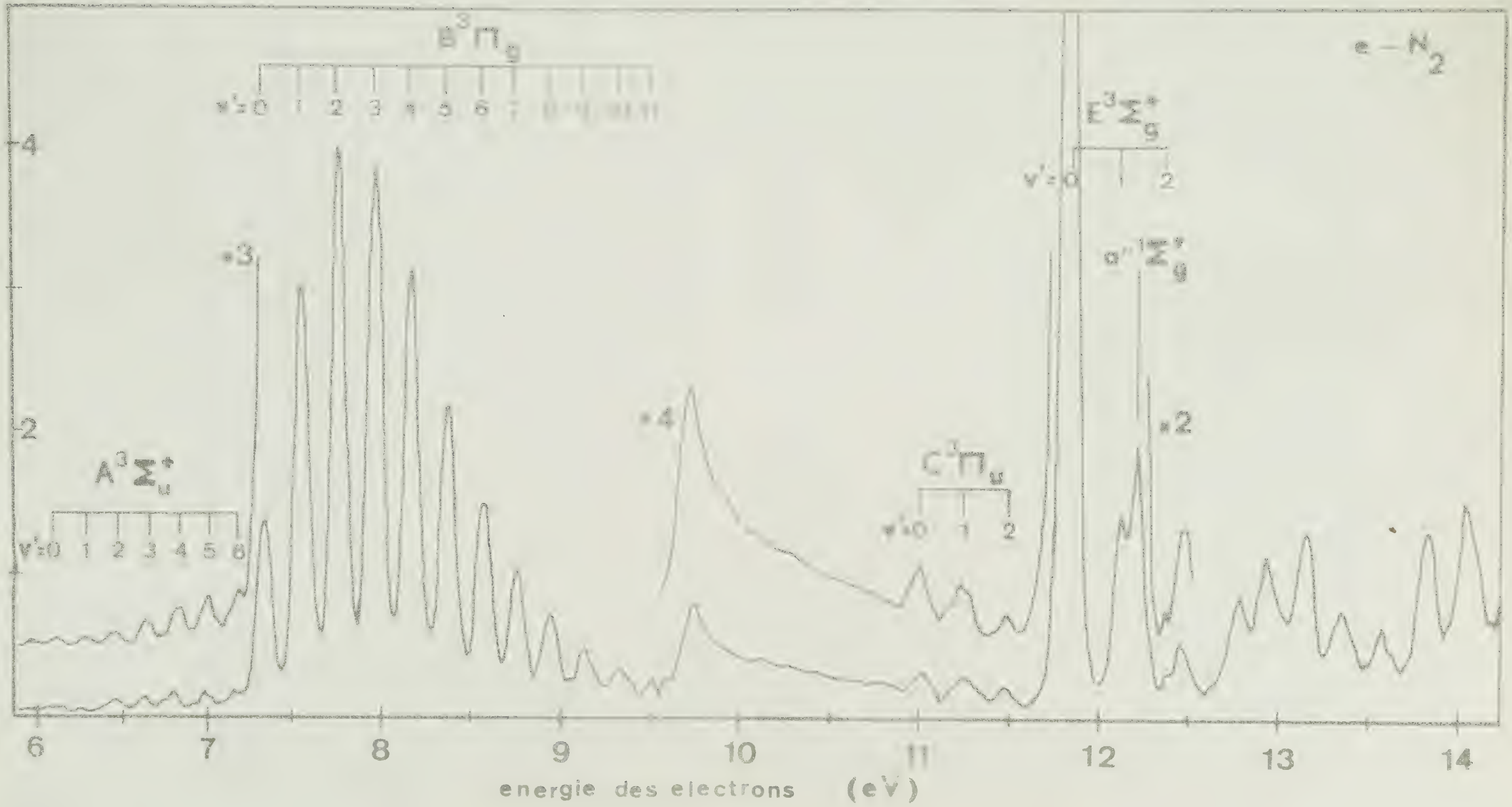

$B^3\Pi_g$
v'=0 1 2 3 4 5 6 7
$E^3\Sigma_g^+$
v'=0 1 2
$e - N_2$
$a''^1\Sigma_g^+$
$A^3\Sigma_u^+$
v'=0 1 2 3 4 5 6
$C^3\Pi_u$
v'=0 1 2
×4
×3
×2
4
2
6 7 8 9 10 11 12 13 14
energie des electrons (eV)
Courant d'électrons piégés (en arb.)

Fig. IV.2

raire formé entre 1,6eV et 3,5eV a été observé à l'aide de nombreuses méthodes y compris la technique des électrons piégés en utilisant une grande profondeur de puits [105]. Mais comme les électrons éjectés repartent avec une énergie non nulle, ils ne peuvent être capturés dans un très faible puits de potentiel.

De 6 à 7,2eV, la faible série de pics appartient à l'état métastable $A\ ^3\Sigma_u^+$, dont les pics correspondant aux deux premiers niveaux de vibration sont noyés dans le bruit de fond.

L'excitation de l'état $B^3\Pi_g$ dont le seuil est à 7.35 eV se présente sous la forme de 12 niveaux de vibration bien résolus. Les intensités relatives de ces pics correspondent parfaitement au rapport des facteurs de Frank-Condon calculés jusqu'au niveau V=8 au-dessus duquel de faibles contributions dues à d'autres états provoquent une petite surestimation. On peut remarquer qu'au seuil d'excitation, l'état $B^3\Pi_g$ est beaucoup plus excité que l'état $A\ ^3\Sigma_u^+$ ce qui indique que les métastables de l'état A sont principalement formés par cascade à partir des états supérieurs plutôt que par excitation directe, ce qui est notre cas.

La structure observée entre 9,6eV et 11,6eV qui ne correspond à aucun état connu, sera discutée dans le paragraphe IV.1.3.

Trois niveaux de vibration de l'état $C\ ^3\Pi_u$, dont le seuil est à 11.04eV, sont résolus. La transition $X\ ^1\Sigma_g^+ \rightarrow C\ ^3\Pi_u$, qui est la plus forte transition avec changement de multiplicité observée en absorption de radiation U.V.par suite d'un fort couplage spin-orbite, n'est que faiblement excitée par impact électronique. Les intensités relatives des trois niveaux de vibration sont donc entachées d'erreur, la correction entrainée par le bruit de fond étant difficile à effectuer. Toutefois, la différence entre intensités relatives mesurées et facteurs de Frank-Condon calculés sont en accord avec les résultats de Lassetre [97] et l'écart avec les facteurs relatifs de Frank-Condon paraît réel,ce qui semble confirmé par les récentes mesures de durée de vie de cet état [106].

Table IV.1

Etats de N_2 excités au seuil dans la gamme d'énergie comprise entre 6-12.5 eV.

Etat	Niveau de vibration	Energie observée(eV)	Valeur spectroscopique (eV)	Intensités relatives observées	Facteurs du Frank-Condon
$^3\Sigma_u^+$	v' = 0	-	6,17	-	0,014
	1	6,34	6,34	-	0,077
	2	6,52	6,52	0,23	0,22
	3	6,69	6,69	0,46	0,45
	4	6,86	6,85	0,72	0,72
	5	7,02	7,01	1	1
	6	7,18	7,18	-	1,22
$^3\Pi_g$	v' = 0	7,35	7,35	0,44	0,41
	1	7,56	7,56	1	1
	2	7,77	7,77	1,32	1,32
	3	7,97	7,97	1,28	1,29
	4	8,17	8,17	1,04	1,02
	5	8,37	8,37	0,71	0,71
	6	8,56	8,56	0,47	0,44
	7	8,75	8,75	0,30	0,26
	8	8,94	9,06	0,19	0,14
	9	9,12	9,12	-	-
	10	9,30	9,30	-	-
$^1\Pi_u$	v' = 0	11,03	11,03	1	1
	1	11,28	11,28	0,7	0,55
	2	11,52	11,52	0,3	0,19
$^3\Sigma_g^+$	0	11,87	11,87		
	1	12,14	12,14		
	2	12,41			
$^1\Sigma_g^+$		12,25	12,26		

Les niveaux de vibration v' = 0, v' = 1 et peut être v' = 2 de l'état $E^3\Sigma_g^+$ sont observés à 11,87eV, 12,14eV et 12,41eV. Le niveau v' = 0 est le niveau le plus excité dans le spectre au seuil de N_2 et a une largeur à mi-hauteur de 70meV. Du fait de sa hauteur, de sa finesse, et de sa localisation précise, ce pic sera très utile pour l'étalonnage des spectres d'autres gaz.

L'état a" $^1\Sigma_g^+$ bien que correspondant à une transition optiquement interdite est fortement excité à 12,25eV et sera discuté dans le paragraphe IV.1.4.

Dans la gamme d'énergie comprise entre 12,5 et 15eV se trouvent de nombreux états permis de Rydberg et de valence, présentant une forte interaction de configuration (100) ainsi que de nombreux états triplets sur lesquels n'existent que très peu (ou pas) de renseignements. Chaque pic du spectre peut être affecté à un niveau de vibration ou un groupe de niveaux de l'un des nombreux états permis. Mais la manque de résolution des spectres ne permet pas de décider si seuls ces états ou si les états triplets, en général fortement excités au seuil, entrent en ligne de compte.

IV.1.3. Structure entre 9,6eV et 11,6eV

Cette structure étalée, avec son maximum à 9,75eV ne peut être expliquée par l'excitation d'un quelconque état auparavant quement observé. Dans cette gamme d'énergie, les états $a^1\Pi_g$ $a'\ ^1\Sigma_u^-$, $B'\ ^3\Sigma_u^-$, $W\ ^1\Delta_u$ peuvent être excités mais comme leur contribution au spectre en-dessous de 9,6eV est très faible (puisque les intensités relatives des niveaux de l'état $B^3\Pi_g$ sont très peu perturbées), elle l'est aussi au-dessus de cette énergie et ne peut être responsable du pic 9,75ev. Energétiquement ce pic correspond au niveau V'=6 de l'état $a^1\Pi_g$. Une résonance au seuil de cette voie inélastique pourrait expliquer le pic, mais certainement pas la longue partie décroissante du côté haute énergie. De plus, il est difficile d'affecter un état "parent" à cette résonance sans supposer une affinité électronique supérieure à 1eV.

Une telle structure pourrait correspondre à l'excitation d'un état répulsif ou très légèrement attractif possédant un niveau de vibration à 9,75eV, et une distance internucléaire d'équilibre r_e légèrement supérieure à celle de l'état fondamental (1,09 Å). Un tel état n'a encore jamais été détecté ni en émission ni en absorption de radiation U.V.

Cependant, pour expliquer le phénomène de prédissociation des états $B\ ^3\Pi_g$ et $a\ ^1\Pi_g$ ainsi que la distribution anormale d'intensité dans les post luminescences de N_2, Cairo et Reinecke [107] ainsi que Gaydon [108] proposent l'existence d'un état $^3\Sigma_g^+$ Cet état, faiblement lié aurait une distance internucléaire d'équilibre calculée [109, 110] $r_e \simeq 1{,}55$ Å , un niveau de vibration à $\simeq 9{,}66$ eV et peut-être un second à $\simeq 9{,}74$eV, avant de se dissocier en deux atomes 4S à 9,76eV comme le montre le diagramme des courbes de potentiel de N_2 [111] de la figure IV.1.

Un tel état $^5\Sigma_g^+$ pourrait donc énergétiquement parfaitement expliquer la structure maximum observée à 9,75eV, puis lentement décroissante. Mais dans ce cas, ou bien le minimum de la courbe de potentiel (tel que calculé par Caroll [109]) doit être déplacé à une valeur plus faible de r , ou bien la courbe doit être beaucoup moins profonde, ou les deux, comme le suggère Anketell et Nicholls [112].

IV.1.1. Structures dans la région 11,80 - 11,95eV.

L'importance du pic à 11,87eV ne peut être expliquée que par un effet de résonance au seuil. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée si on diminue la profondeur du puits de potentiel : la hauteur relative de ce pic augmente par rapport à la hauteur des autres structures du spectre. De même, le pic intense à 12,25eV, qui correspond à une transition quadrupolaire, doit avoir une contribution résonnante au seuil.

Heideman et al [113], dans une expérience en transmission ont observé des résonances à 11,48eV, 11,75eV et 11,87eV. En plus un examen précis de leurs courbes a révélé deux structures pouvant indiquer la présence de deux autres résonances à 12,02eV et 12,26eV.

Table IV.2

Résonances et états "parents" de N_2 entre 11,40 et 12,45eV

sition des ésonances (eV)	11,48	11,75	11,87	12,02	12,26
ats parents	v'=0 $E^3\Sigma_g^+$ 11,87 eV	v'=1 $E\ ^3\Sigma_g^+$ 12,14 eV	a" $^1\Sigma_g^+$ 12,25eV	v'=2 $E\ ^3\Sigma_g^+$ 12,41 eV	
tats excités ésonnants au seuil	-	-	v'=0 $E^3\Sigma_g^+$		a" $^1\Sigma_g^+$

Si on affecte alors le niveau v' =0 de l'état $E\ ^3\Sigma_g^+$ comme état ""parent" de la résonance à 11,48eV (fenêtre de N_2), ce qui correspondrait à une valeur de l'affinité électronique raisonnable (0,39eV), les trois résonances à 11,48, 11,75 et 12,02eV appartiennent à la même série vibrationnelle et ont respectivement les niveaux v' =0,1,2 de l'état $E\ ^3\Sigma_g^+$ pour états "parents". (Un état "parent" d'une résonance est l'état excité de l'atome dans le champ duquel l'électron incident est capturé pour former l'état de l'ion négatif temporaire responsable de cette résonance).

De la même façon, la résonance à 11,87eV responsable de la très forte excitation au seuil du niveau v' =0 de l'état E pourrait avoir l'état a" $^1\Sigma_g^+$ à 12,25eV comme état parent et une affinité électronique de 0,39eV.

La table IV.2. montre la position des résonances relevées à partir des courbes de H eideman et al. [113], les états parents correspondants, et les états excités au seuil par effet de résonance.

IV.2. Oxyde de Carbone

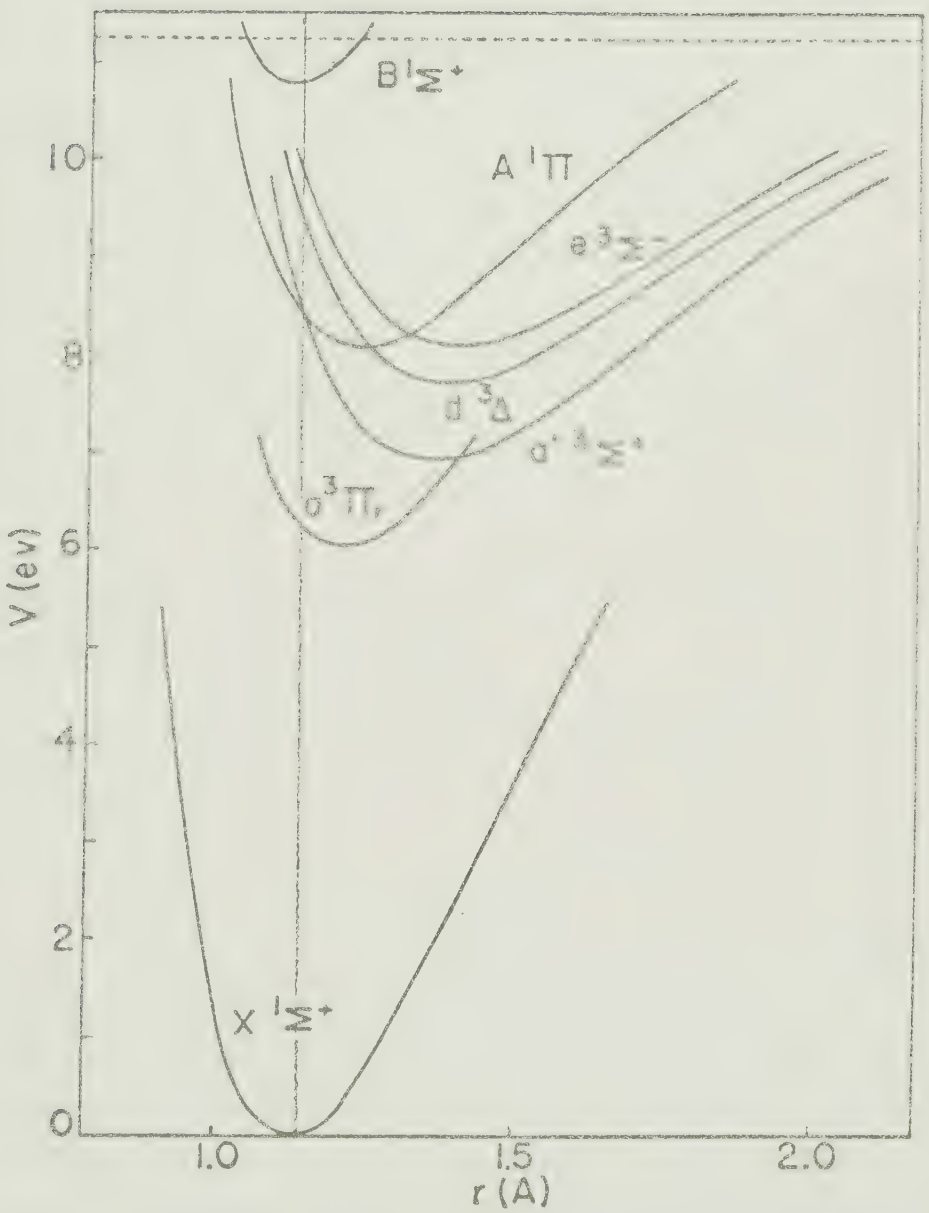
Comme dans le cas de l'azote, nous commencerons par donner une liste des principaux états de la molécule de CO, la configuration de ces états et de l'ion négatif temporaire CO^{-*} (dont il sera question tout au long de ce paragraphe), ainsi que l'énergie de leur premier niveau de vibration V' =0 par rapport au niveau V" =0 de l'état fondamental.

Etat	Configuration							Energie (eV) v'=0 v"=0
$X\ ^1\Sigma^+$	$(1\sigma)^2$	$(2\sigma)^2$	$(3\sigma)^2$	$(4\sigma)^2$	$(1\pi)^4$	$(5\sigma)^2$		0
$a^3\Pi_r$	"	"	"	"	$(1\pi)^4$	(5σ)	(2π)	6,01
$a'^3\Sigma^+$	"	"	"	"	$(1\pi)^3$	(5σ)	(2π)	6,86
$d^3\Delta$	"	"	"	"	"	"	"	7.53
$A^1\Pi$	"	"	"	"	$(1\pi)^4$	(5σ)	(2π)	8,026
$I^1\Sigma^-$	"	"	"	"	$(1\pi)^4$	(5σ)	$(3s\sigma)$	10,39
$3\sigma^3\Sigma^+$	"	"	"	"	"	"	$(3s\sigma)^2$	10,037

La figure suivante représente les courbes d'énergie potentielle de quelques uns de ces états.

Les molécules N_2 et CO étant isoélectroniques, les configurations de l'état fondamental et des premiers états excités sont les mêmes, à quelques inversions près, provenant de ce que N_2 est une molécule homonucléaire. On peut donc supposer que ces molécules présentent des caractéristiques communes même en dehors du domaine de la spectroscopie.

Il est donc intéressant de pouvoir comparer les spectres d'excitation de ces deux molécules par impact électronique.



Courbes d'énergie potentielle de quelques états de CO. (**d'aprés Tobiers I., et Al., J. Chem.Phys. 33 , I640 , I960 .**)

Dans ce domaine, CO a été principalement étudié en perte d'énergie, en particulier à 0° par Lassetre et al.(114, 115, 116) à l'aide de filtres électrostatiques 180°. Les spectres obtenus, à 98eV et 48eV d'énergie incidente, sont caractéristiques des spectres de perte d'énergie obtenus pour un angle de diffusion nul :

- très faible excitation des états triplets à partir de l'état singulet fondamental,
- excitation assez faible de la transition $X\ ^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ (seuil à 8,028eV) :
- excitation très intense des états correspondants à une transition optiquement permise.

Très récemment, Trajmar et al.(117) ont publié un spectre de perte d'énergie d'électrons de 20eV diffusés sous un angle de 20° par CO, dans lequel l'état $a'\ ^3\Sigma^+$ est fortement excité. De plus, une structure du spectre, située vers 8eV est attribuée par ces auteurs à l'excitation des niveaux de vibration $V' \geq 7$ de l'état $a'\ ^3\Sigma^+$ dont la distribution anormale des intensités relatives est expliquée par la forte influence sur cet état d'une résonance située à 10,06eV.

Cette resonance a fait l'objet de trois publications récentes (118, 119, 120) dont nous parlerons dans un paragraphe suivant.

IV.2.1. Spectre au seuil

Le spectre d'électrons diffusés au seuil d'excitation par CO a été étudié par Brongersma et Oosterhoff (89) et par Rempt (121) par une methode d'électrons piégés, et par Brion et Olsen (122) par la méthode d'attachement sur SF_6. L'excitation de l'état $a^3\Pi$ domine ces spectres et une résolution de l'ordre de 300meV permet d'en séparer les 5 premiers niveaux de vibration.

La figure IV.3, obtenue avec le système expérimental décrit dans le chapitre III*, montre un spectre d'électrons piégés

* Voir la liste de nos publications à la fin de ce travail.

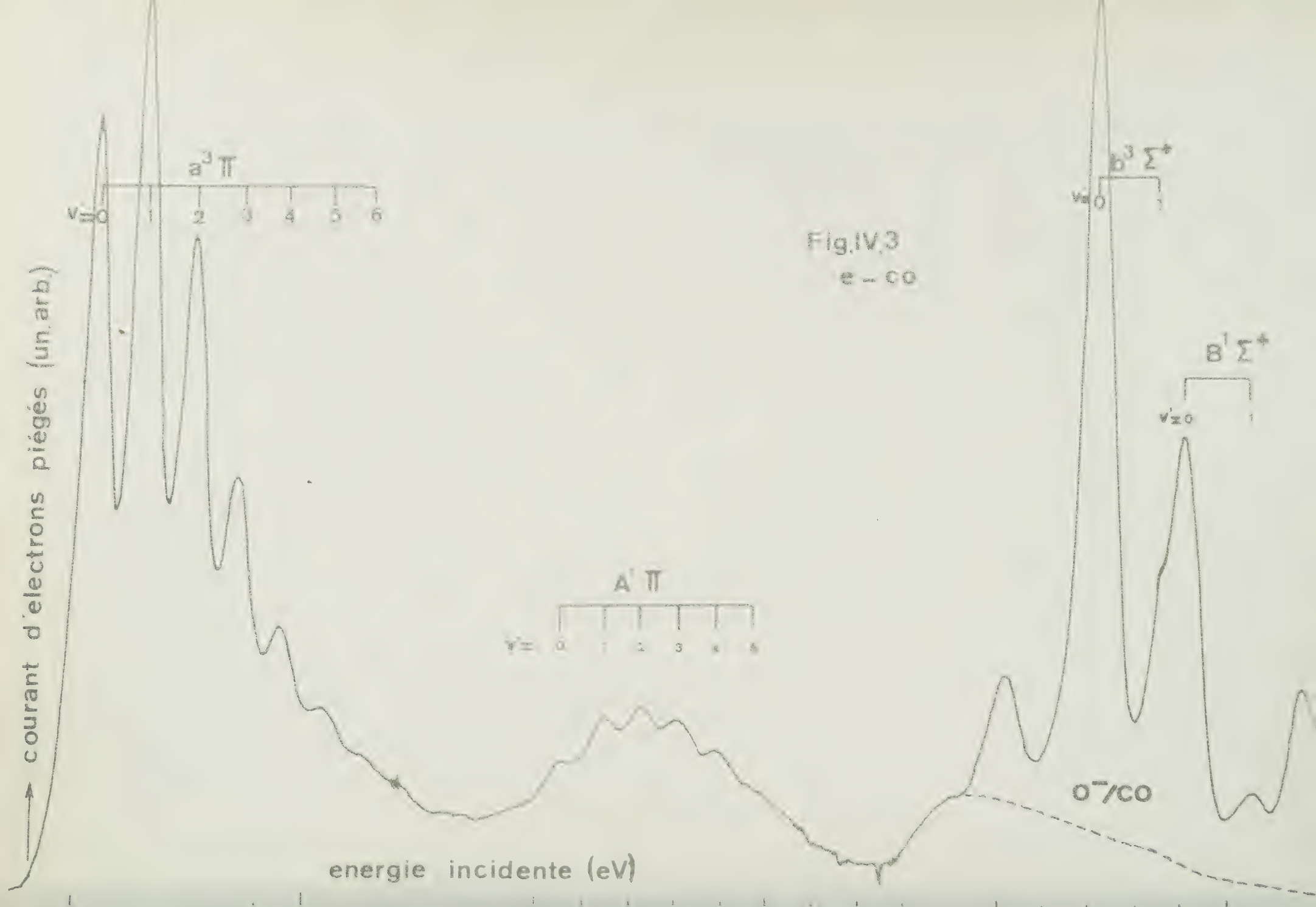

a³ Π
v'= 0 1 2 3 4 5 6
A' Π
v'= 0 1 2 3 4 5
b³ Σ⁺
v'= 0 1
B¹ Σ⁺
v'= 0 1
courant d'electrons piégés (un.arb.)
energie incidente (eV)
O⁻/CO

Fig.IV.3
e – CO

obtenu avec une profondeur de puits de potentiel de $\simeq$ 50meV mais avec une résolution de $\simeq$ 150meV, donc nettement moins bonne que celle du spectre correspondant de N_2. Les deux spectres au seuil sont très semblables, sauf dans la région comprise entre 9,5 et 10,2eV.

La série vibrationnelle, aux basses énergies du spectre correspond sans ambiguité a l'excitation de l'état $a^3\Pi$ (seuil à 6,01eV) et permet un étalonnage précis de l'échelle d'énergie.

A 8,03eV le premier état singulet $A^1\Pi$ est excité et le spectre en montre les 5 premiers niveaux de vibration.

La structure complexe observée entre 9,5 et 10,2eV ne peut être expliquée uniquement par [illegible] et sera discutée en détail dans les paragraphes suivants.

Enfin, à 10,39eV le premier niveau de vibration de l'état $b\,^3\Sigma^+$ (qui correspond à l'état $b'^1\Sigma_u^+$ de N_2) est très fortement excité ainsi que le niveau v=0 de l'état $a'\,^1\Sigma^+$ à 10,77eV ($a''\,^1\Sigma_g^+$ de N_2). Comme dans N_2, on pourra donc supposer, a priori, que ces états sont prédissociés au seuil.

IV.2.2. Oscillations [illegible] situé entre 2,5 et 7eV.

Dans ce domaine d'énergie, la structure complexe est manifestement causée par deux processus cumulatifs. Le premier, tracé en traits pointillés sur la figure IV.2, a un seuil vers 9,6eV un maximum vers 9,8eV et semble s'étendre jusqu'à environ 11,5eV. Le second correspond au pic situé entre 10 et 10,1eV.

IV.2.2.1. Attachement dissociatif : formation de O^- -

Le processus d'attachement dissociatif :

$$e + CO \rightarrow C\,(^3P) + O^-\,(^2P)$$

a été étudié par Rapp et Briglia [123], Chantry [124] et plus récemment par Stamatovic et Schulz [125]. Ces derniers auteurs, utilisant un filtre trochoïdal permettant d'obtenir une résolution de 70meV, ont montré que la section efficace de production

Fig.IV.4

de O^- augmente très fortement au seuil (9,65eV), est maximum ($2,10^{-19} cm^2$) à 9,75eV et présente deux structures, l'une, inexpliquée vers 10eV, l'autre à 10,88eV correspondant à l'apparition d'un nouveau mécanisme d'attachement dissociatif :

$$e + CO \rightarrow O^- (^2P) + C (^1O)$$

La figure IV.4, représente le spectre des ions O^- obtenu, avec une résolution médiocre mais suffisante, en polarisant les plaques de la chambre de collision de façon à créer un champ électrique dans la région inter-plaque, sans former de puits de potentiel sur l'axe du faisceau de façon à ne pas collecter d'électrons. La courbe en pointillés représente le résultat de Stamatovic et Schulz [125] ; à la différence de résolution près, les deux courbes, normalisées au maximum, sont en très bon accord.

Donc, si la structure large observée entre 9,5 et 11,5eV est certainement provoquée par la collection d'ions négatifs O^-, le pic à 10,04eV ne peut être directement rattaché à ce processus et est donc dû à des électrons d'énergie longitudinale au plus égale à 50meV.

IV.2.2.2. Structure à 10eV. Résonances dans la région 9,5 — 11eV

La figure IV.5 montre une sélection de spectre d'électrons piégés obtenus à profondeur de puits de potentiel croissante suivant la méthode décrite au paragraphe du chapitre III. Le chiffre situé à gauche de chaque spectre indique la profondeur du puits correspondante.

Dès le spectre (a) qui correspond à une profondeur de ~150meV, le signal dû aux ions négatifs O^- a disparu, noyé dans le signal des électrons piégés.

Le pic situé à ≃ 10,04eV reste à énergie fixe d'un spectre à l'autre, indiquant donc qu'il correspond à une structure réelle de la section efficace inélastique totale et non à la coupure artificielle due au puits de potentiel et qui se déplace vers les hautes énergies d'un spectre à l'autre.

De plus cette structure augmente en intensité avec la profondeur de puits.

Trois communications à la VIIe Conférence Internationale

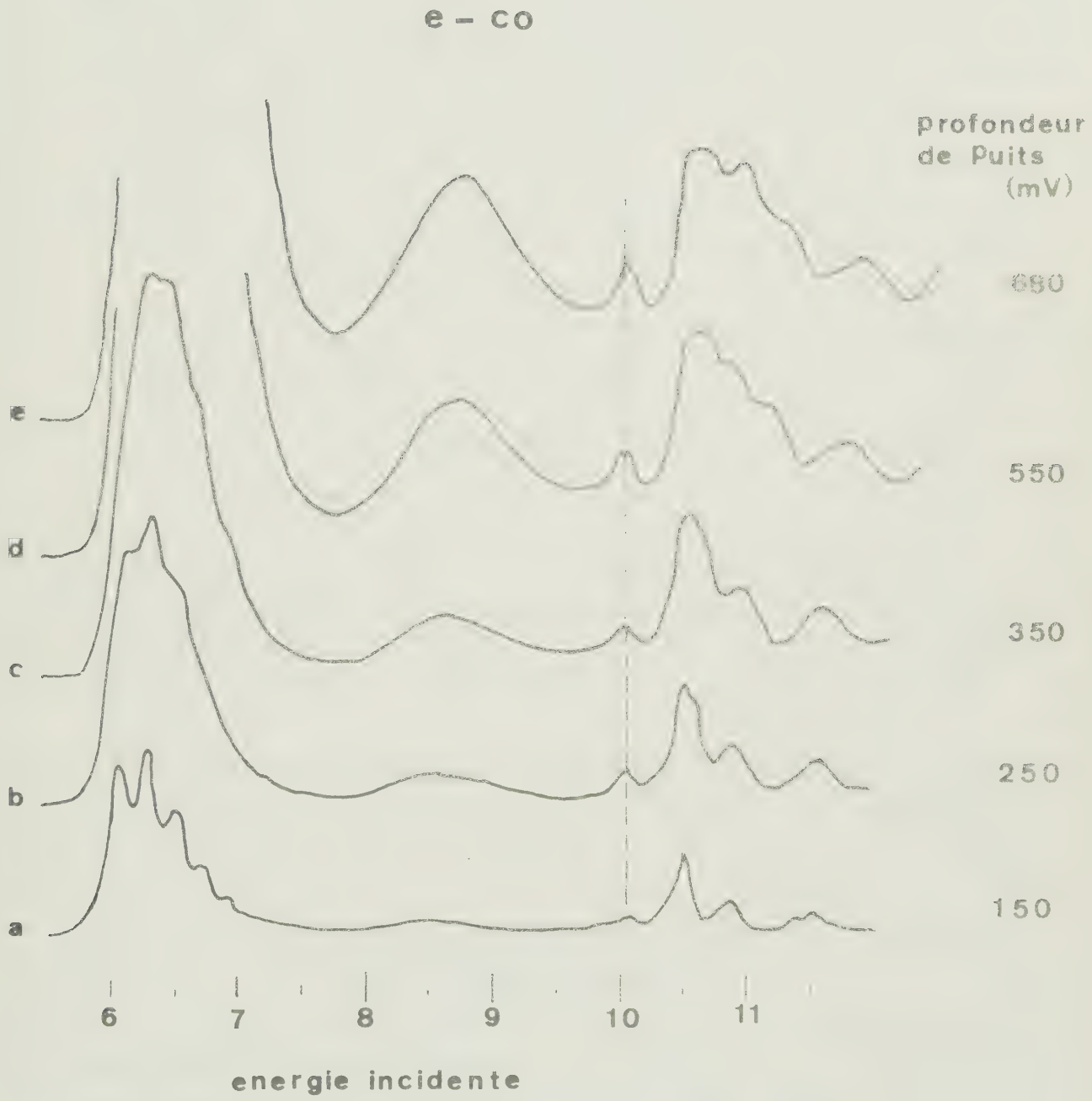

e – co
profondeur
de Puits
(mV)
680
550
350
250
150
e
d
c
b
a
6
7
8
9
10
11
energie incidente

Fig.IV.5

d'Amsterdam ont porté sur cette nouvelle résonance dans la molécule CO qui a été observée : en transmission par Sanche et al.[118] à l'aide d'un filtre trochoïdal, dans la voie élastique et uniquement dans celle-ci ; par Swanson et al.[119], et, dans la voie élastique et une voie inélastique (v' =1 de l'état fondamental), par Comer et Read[120], ces deux dernières observations étant faites à l'aide de filtres électrostatiques.

Les résultats obtenus ici à l'aide de la méthode "RPD" indiquent de plus que, puisque visible au seuil, une voie de sortie possible de l'état resonnant doit être une voie inélastique telle que l'électron éjecté ait son énergie comprise entre 0 et 0,2meV.

Spectroscopiquement, il existe plusieurs voies de sortie possibles qui correspondent toutes à des niveaux de vibrations élevés d'états excités de CO :

v' = ? fondamental

v' = ? $a^3\Pi$ (seuil v' =0 à 6,01eV)

v' = ? $a^3\Sigma^+$ (seuil v'=0 à 6,06eV)

v' = ? $d^3\Delta$ (seuil v' =0 à 7,53eV)

v' = ? $A^1\Pi$ (seuil v' =0 à 8,028eV)

De plus cette résonance, de type Feshbach, a pour état parent l'état $b\ ^3\Sigma^+$ fortement excité au seuil situé à 10,39eV ce qui correspond à une affinité électronique raisonnable de 0,35eV.

Enfin la figure IV.5 révèle d'autres structures résonnantes, situées légèrement au-dessus des états $b\ ^3\Sigma^+$ (spectre a) et $B\ ^1\Sigma^+$.

IV.2.2.3. Etude de la résonance à 10,04eV à l'aide de filtres électrostatiques.

Dans le but de comprendre le spectre d'électron piégé au seuil dans la région d'énergie de la résonance, la diffusion d'électrons par des molécules de CO a été étudiée dans notre groupe à l'aide du système de filtres électrostatiques 127°, décrit dans les paragraphes 2.2. et 3.1. du chapitre II, et réalisé en particulier par J. Mazeau et G. Joyez[126] (fig. II.2.). Chaque spec-

tre obtenu par cette méthode, que ce soit un spectre de perte, d'énergie ou un spectre de fonction d'excitation, correspond à un stockage de l'information dans un analyseur multicanal, pendant un temps variant de 3 à 43 heures, pendant lequel le signal est accumulé un balayage sur deux, l'autre balayage servant à mesurer le bruit de fond en particulier celui dû au gaz résiduel, automatiquement soustrait du signal.

IV.2.3.1. Observation de la résonance dans le canal élastique.

La figure IV.6, montre le spectre d'électrons diffusés élastiquement sous un angle de 90° lorsque l'énergie incidente, variable, passe par la valeur de l'énergie de résonance. La résonance se présente sous la forme d'une fenêtre dans la section efficace élastique. Etalonnée par rapport à la "fenêtre" de l'Hélium à 19,34eV dans un mélange He + CO, sa position exacte est de 10,037eV $\pm$ 10meV. Enfin, pour un angle de diffusion de 40°, cette résonance se manifeste sous la même forme dans la section efficace élastique laissant prévoir une répartition isotrope des électrons éjectés qui correspondraient alors à une onde partielle "s" (l =0).

IV.2.3.2. Spectres de perte d'énergie

La figure IV.7. montre un spectre de perte d'énergie obtenu, à énergie incidente fixe (10.6eV), c'est à dire à une énergie très différente de toute énergie de résonance), en analysant les électrons éjectés à 90° à l'aide de l'analyseur, et qui a nécessité 43 heures de stockage dans un analyseur 800 canaux correspondant à $\simeq$ 220 balayages de la plage d'énergie pendant lesquels le signal était accumulé et, alternativement, 220 balayages pendant lesquels le bruit, dû au gaz résiduel de l'enceinte, était soustrait du signal.

Deux séries de vibration correspondant aux états a $^3\Pi$

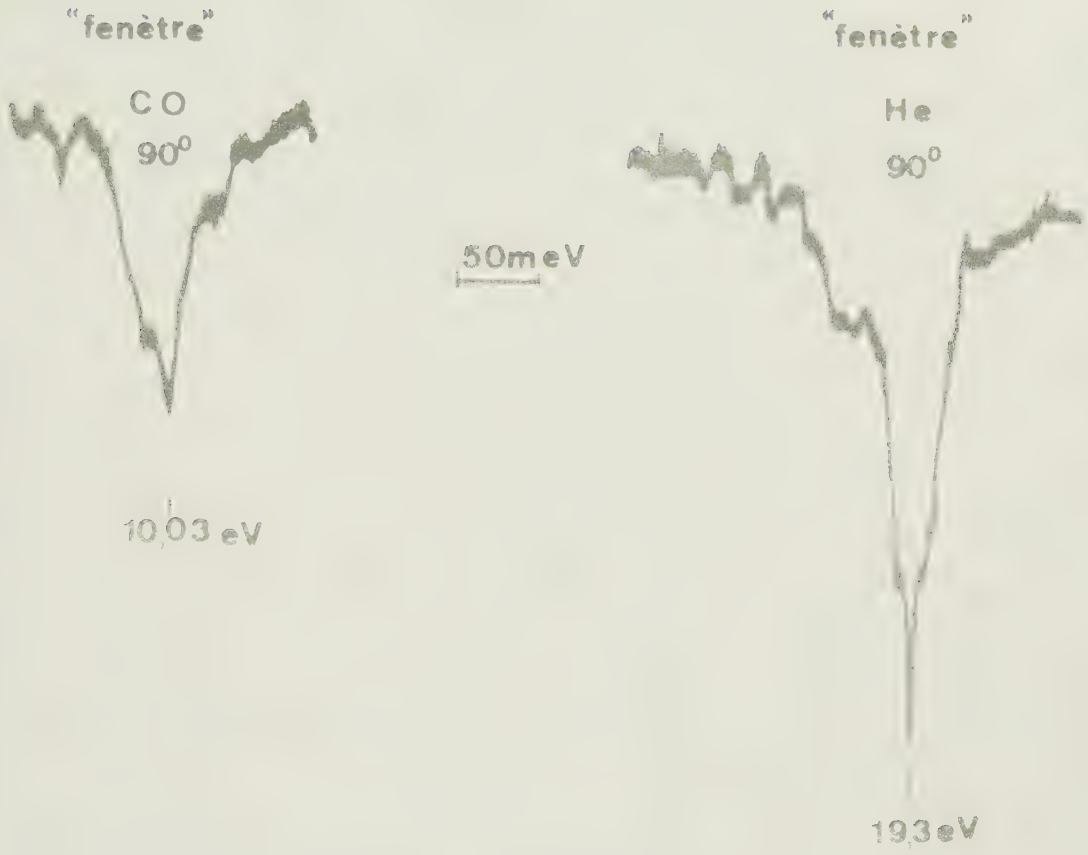


Fig.IV.6

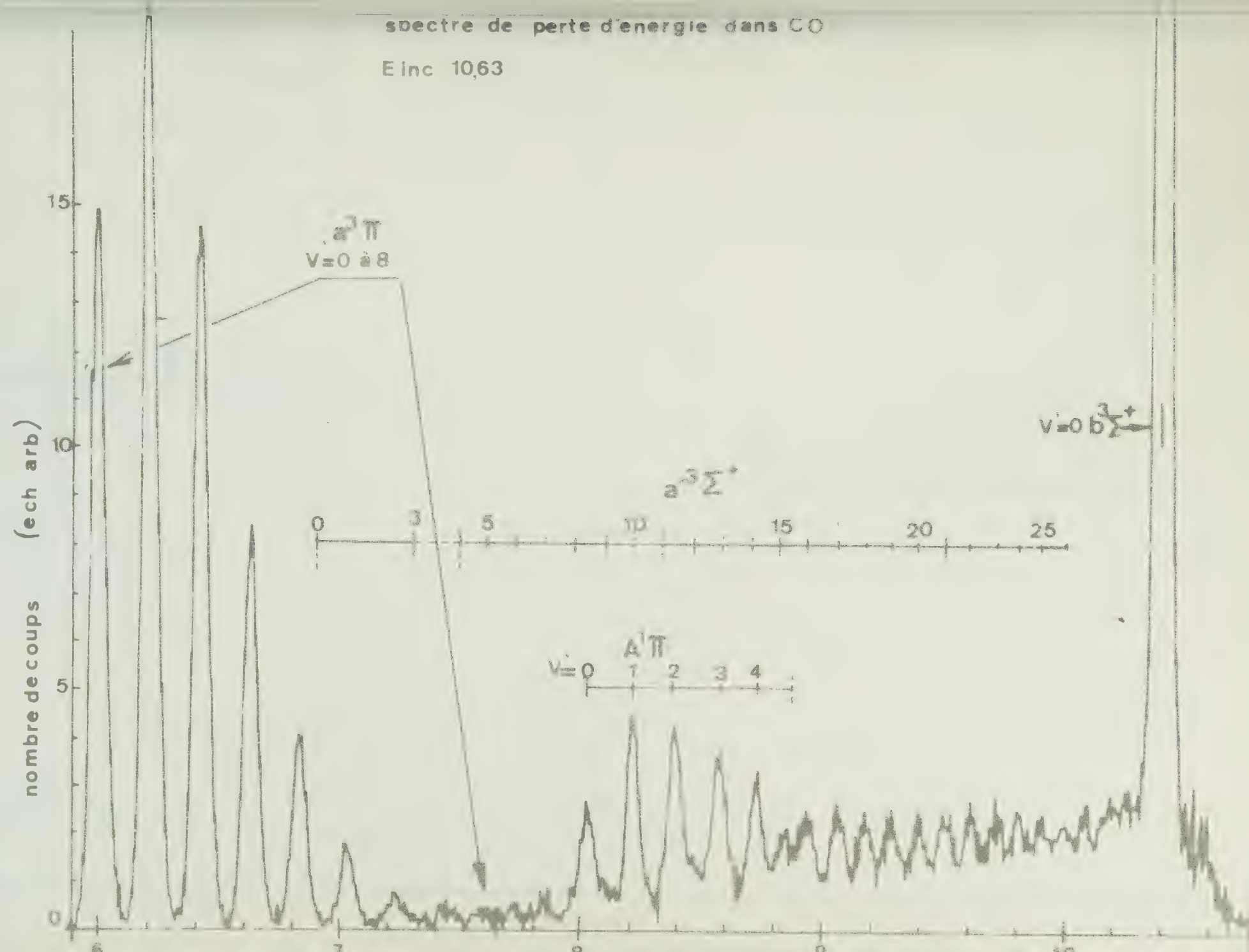

spectre de perte d'energie dans CO
E inc 10,63
nombre de coups (ech arb)
15
10
5
0
a' ³Π
V=0 à 8
V=0 b ³Σ⁺
a ³Σ⁺
0 3 5 10 15 20 25
A ¹Π
V= 0 1 2 3 4
6 7 8 9 10

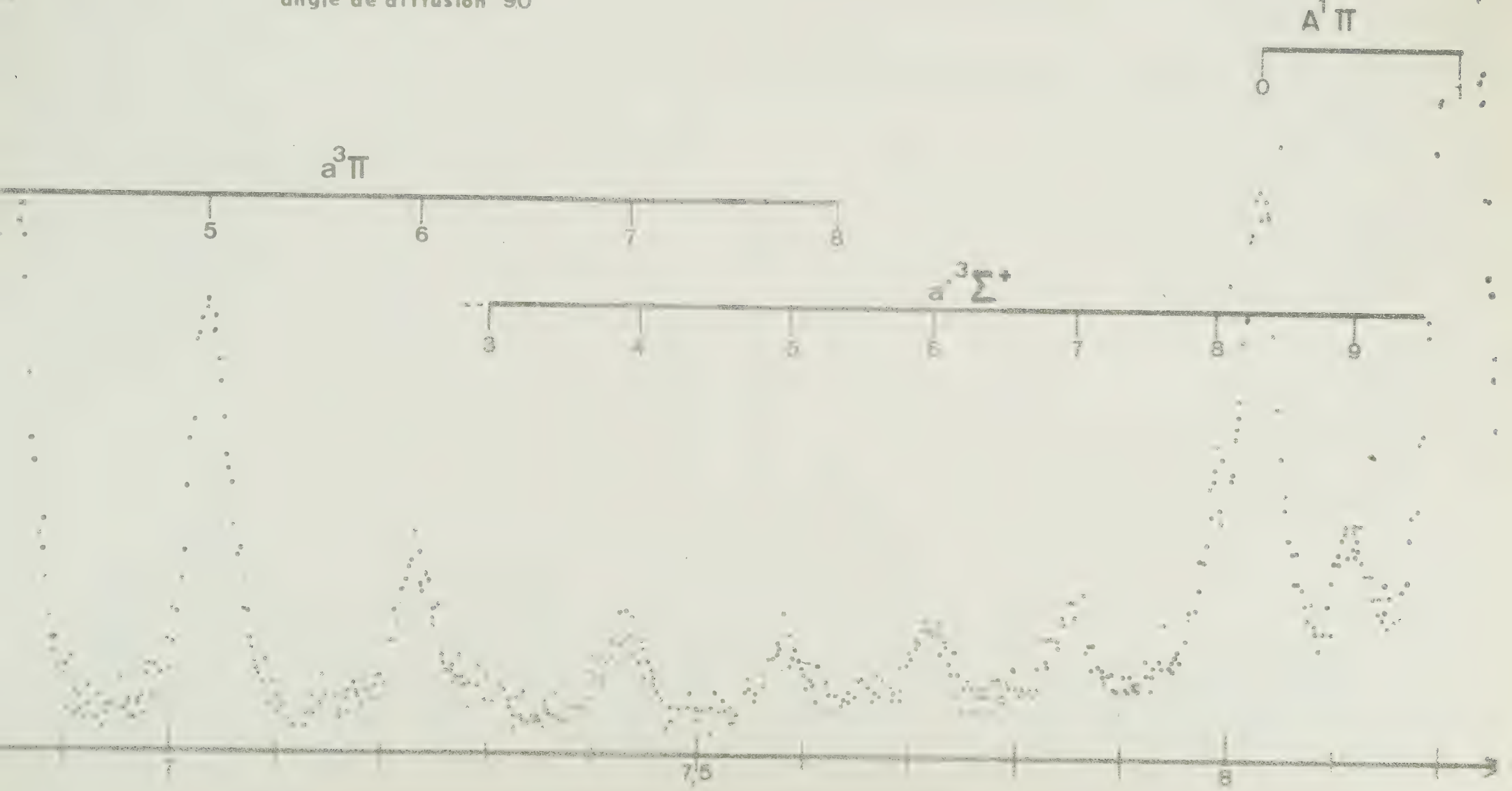
Fig. IV.7

Fig. IV.8

Spectre de perte d'energie

E inc = E res = 10,04

angle de diffusion 90°



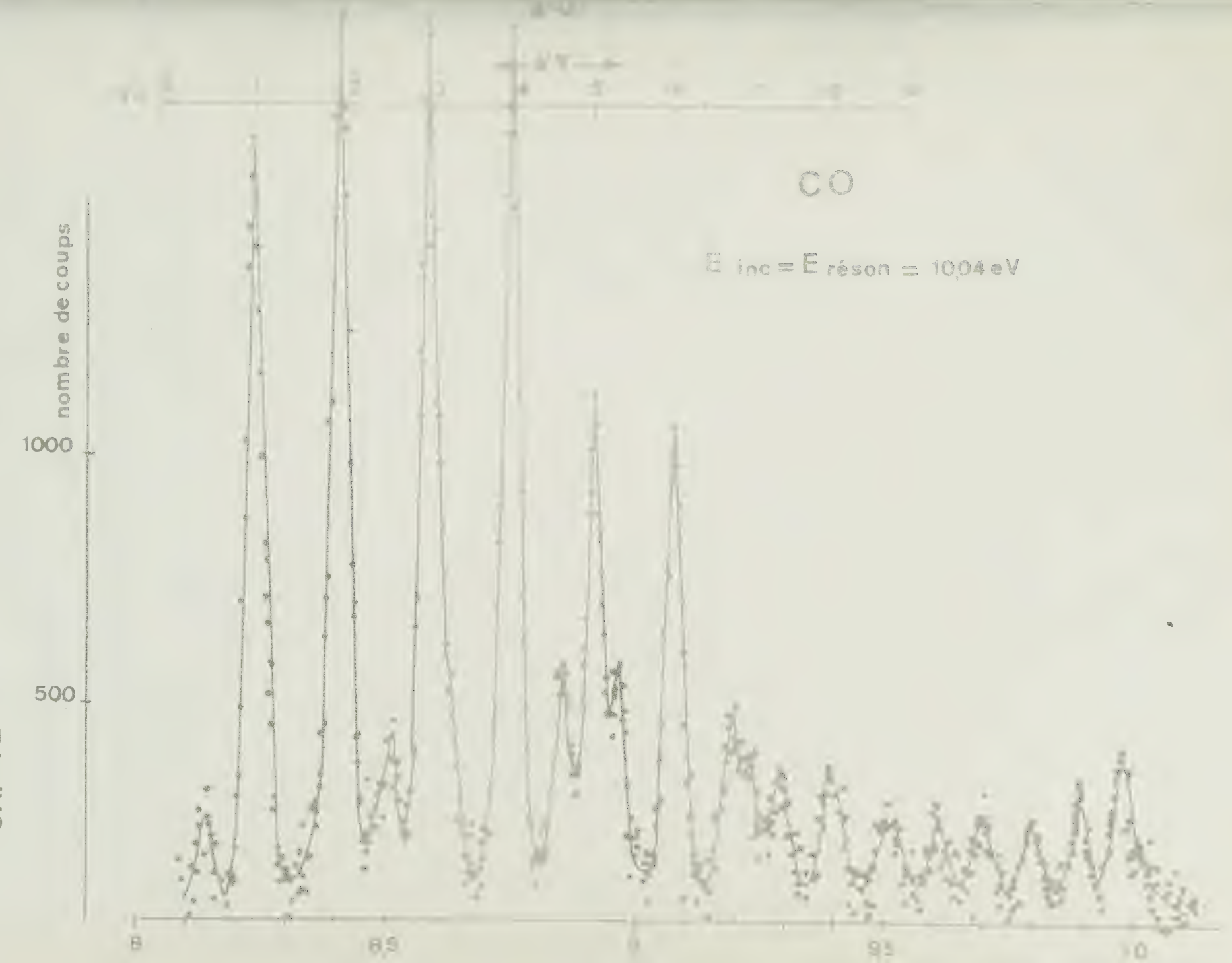


Fig.IV.9

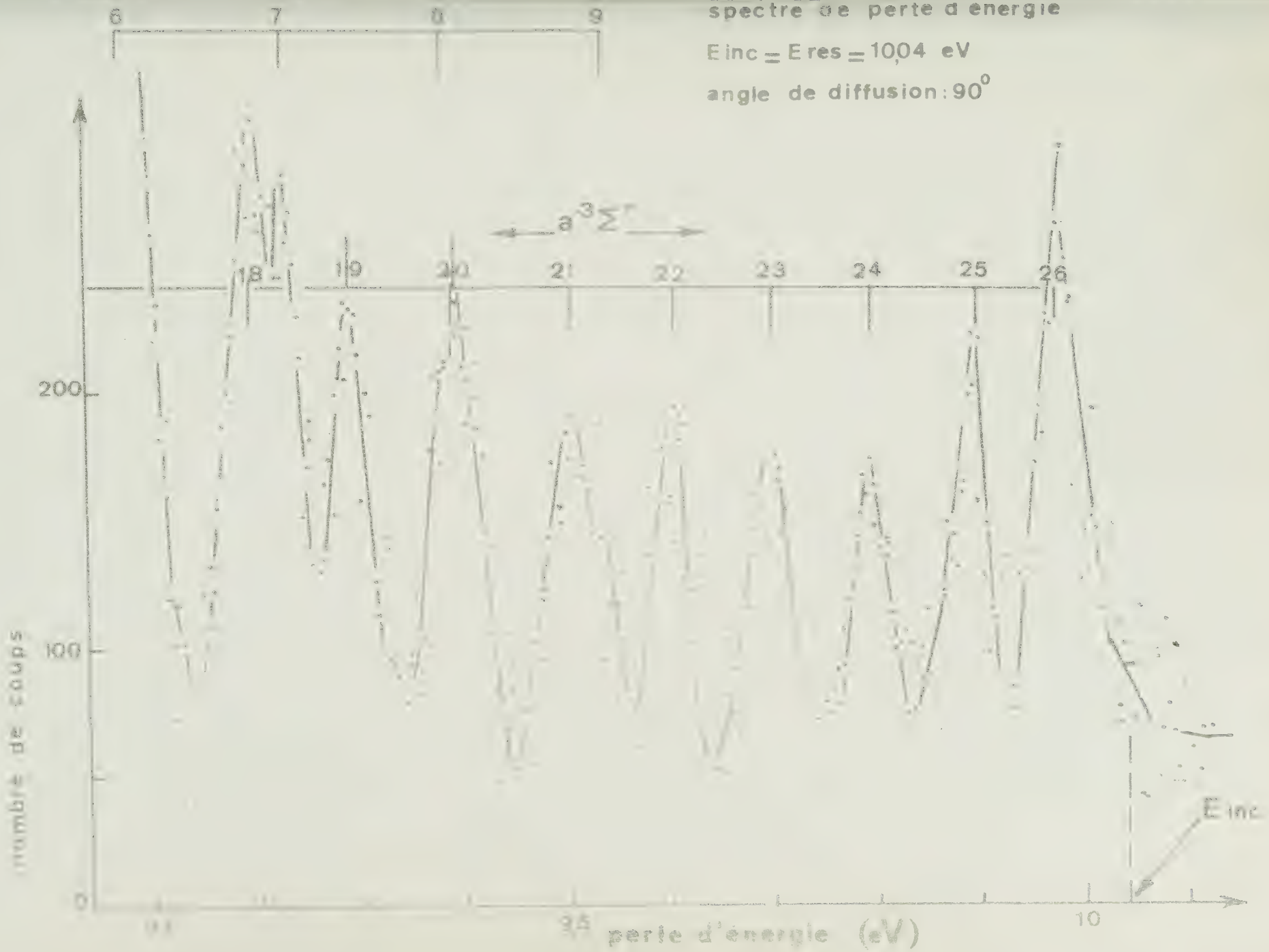

spectre de perte d'energie
Einc = Eres = 10,04 eV
angle de diffusion : 90°
6
7
8
9
$a^3\Sigma^+$
18
19
20
21
22
23
24
25
26
200
100
0
nombre de coups
E inc
9,5
perte d'énergie (eV)
10

Fig IV.10

(seuil à 6,01eV) et $A\,^1\Pi$ (seuil à 8,0.28eV), sont fortement excitées ainsi que le niveau v' =0 de l'état b $^3\Sigma^+$ à 10,39eV, résonnant au seuil. Dans la région 8 - 10,2eV se trouve une série de vibrations correspondant à un état faiblement excité.

La figure IV.8. (et la figure IV.9. qui est une amplification de la précédente) montre un spectre de perte d'énergie obtenu, avec une résolution de l'ordre de 35meV, pour une énergie incidente fixe et égale à l'énergie de résonance : 10,04eV. Sur ce spectre, obtenu après 13 heures de stockage, les séries de vibrations correspondant aux états $a^3\Pi$ et $A^1\Pi$ ont peu évolué d'une énergie incidente (différente de l'énergie de résonance) à l'autre (égale à l'énergie [illegible]. Par contre, dans la région située entre 8 et 10eV, le fait [illegible] faiblement excité, se trouve [illegible] plus fortement. Ce spectre a alors permis d'[illegible] les niveaux de vibration de cet état par rapport à ceux [illegible] de l'état $A^1\Pi$ (97) (fig. IV.10) et de les identifier, ceux étant ceux de l'état a' $^3\Sigma^+$ dont le seuil [illegible] est à 7,9eV. Le dernier niveau de vibration de cet état, pouvant servir de voie à la résonance à 10,04eV, se trouve [illegible] le niveau v' =26 à 9,98eV, le suivant étant à une énergie supérieure à l'énergie de la résonance (Table IV.3.).

[illegible]

Enfin la figure IV.11. montre les spectres de fonction d'excitation a,b,c, obtenus pour une énergie incidente variable, l'analyseur étant réglé pour ne recueillir à 90° que des électrons ayant perdu une énergie bien déterminée correspondant :

a) à un niveau v' = 20 de l'état a' $^3\Sigma^+$ (9,39 de perte d'énergie) (fig. IV.11.a).

b) au niveau v' =1 de l'état $A^1\Pi$ (8,212eV de perte d'énergie) (fig. IV.11.b)

c) au niveau v' =0 de l'état $a\,^3\Pi$ (6,01ev de perte d'énergie) (fig. IV.11.c)

Table IV.3.

Identification de l'état a' $^3\Sigma^+$ à partir des spectres de perte d'énergie

Niveau observé en eV	v'	valeur spectros.x en eV	Niveau observé en eV	v'	Valeur spectros.x en eV
7.300	3	7.300		14	
7.428	4	7.444	8.834	15	
7.587	5	7.584	8.949	16	8.960
7.722	6	7.721		17	9.073
7.857	7	7.855	9.174	18	9.181
7.987	8	7.996	9.290	19	9.287
8.122	9	8.118	9.395	20	9.392
	10	8.244	9.502	21	9.494
8.384	11		9.605	22	9.592
8.484	12	8.492	9.700	23	9.690
8.609	13	8.613	9.795	24	9.788
			9.900	25	9.884
			9.975	26	9.978

x Tanaka, Y. et al. J. Chem. Phys. 26, n° 4, 862, 1957

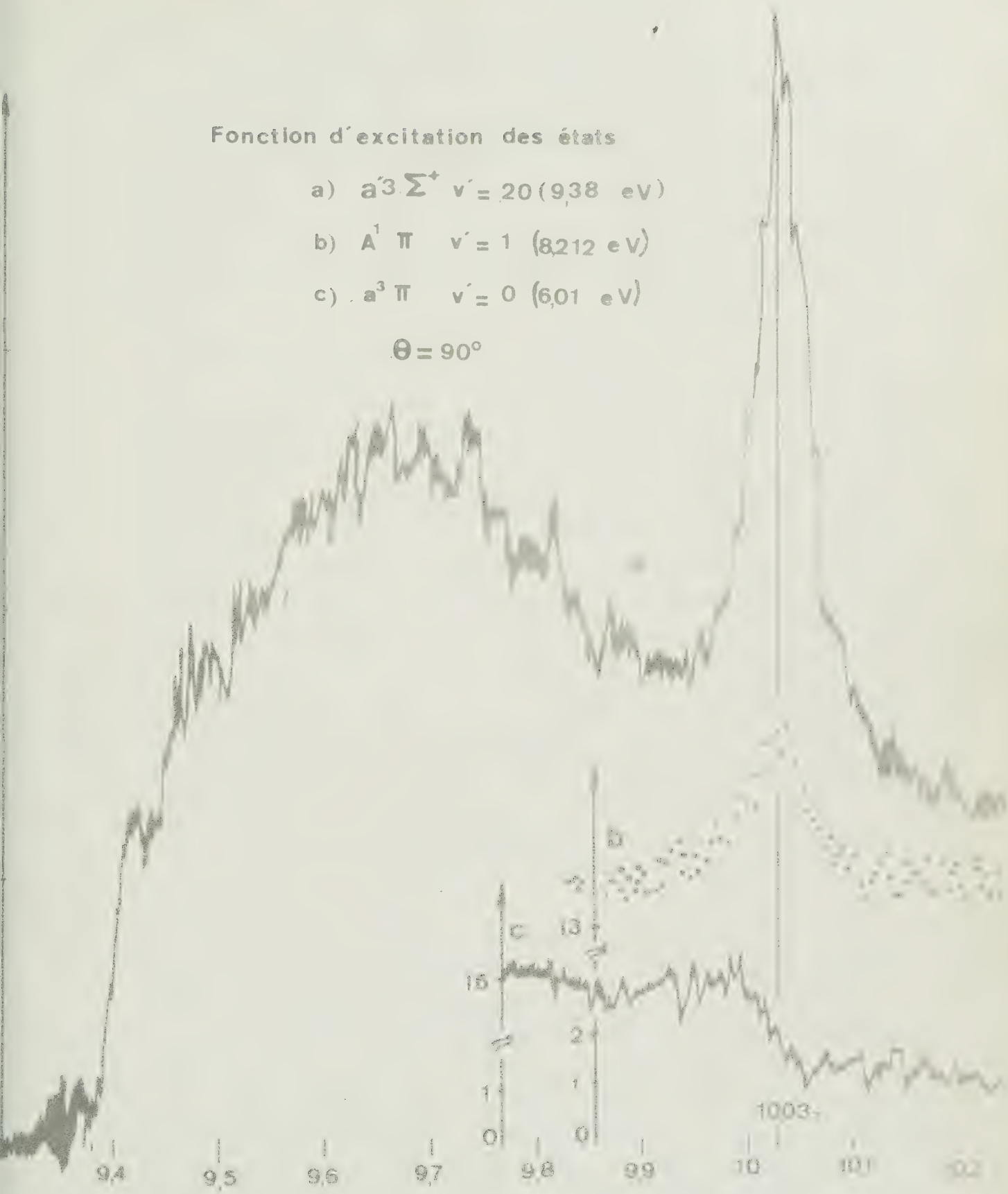

Fonction d'excitation des états
a) a'3 Σ+ v' = 20 (9,38 eV)
b) A1 π v' = 1 (8,212 eV)
c) a3 π v' = 0 (6,01 eV)
θ = 90°
b
2
c
13
15
2
1
1
0
0
1003+
9,4
9,5
9,6
9,7
9,8
9,9
10
10,1
10,2
energie incidente (eV)

Fig.IV.11

Le processus d'excitation directe est faiblement perturbé par la résonance dans les cas de l'excitation des états $b^3\Sigma^+$ et $a^3\Pi$; par contre la contribution résonnante perturbe très fortement la section efficace de l'état a' $^3\Sigma^+$.

Enfin, le profil de la structure résonnante reste identique quelque soit l'angle de diffusion, indiquant une répartition isotrope de l'électron éjecté qui, de ce fait, a un moment cinétique nul, et donc correspond à une onde partielle "s".

IV.2.4. Conclusion

La méthode "RPD" a donc permis de localiser une résonance importante (vers 10,04eV) dans le spectre d'électrons piégés de CO. Cette résonance présente les particularités d'être détectée dans le spectre au seuil et d'augmenter en intensité lorsque le puits de potentiel augmente indiquant que l'état de l'ion négatif temporaire est fortement couplé avec un état excité de CO, dont un niveau de vibration se trouve à moins de 100meV en-dessous de l'énergie de résonance. Le signal d'électrons piégés croît lorsque la profondeur du puits de potentiel croît, parce qu'alors les électrons piégés peuvent provenir des électrons issus des voies de sortie correspondant aux niveaux de vibration inférieurs et piégés alors dans le puits. L'étude à l'aide des sélecteurs électrostatiques a permis alors :

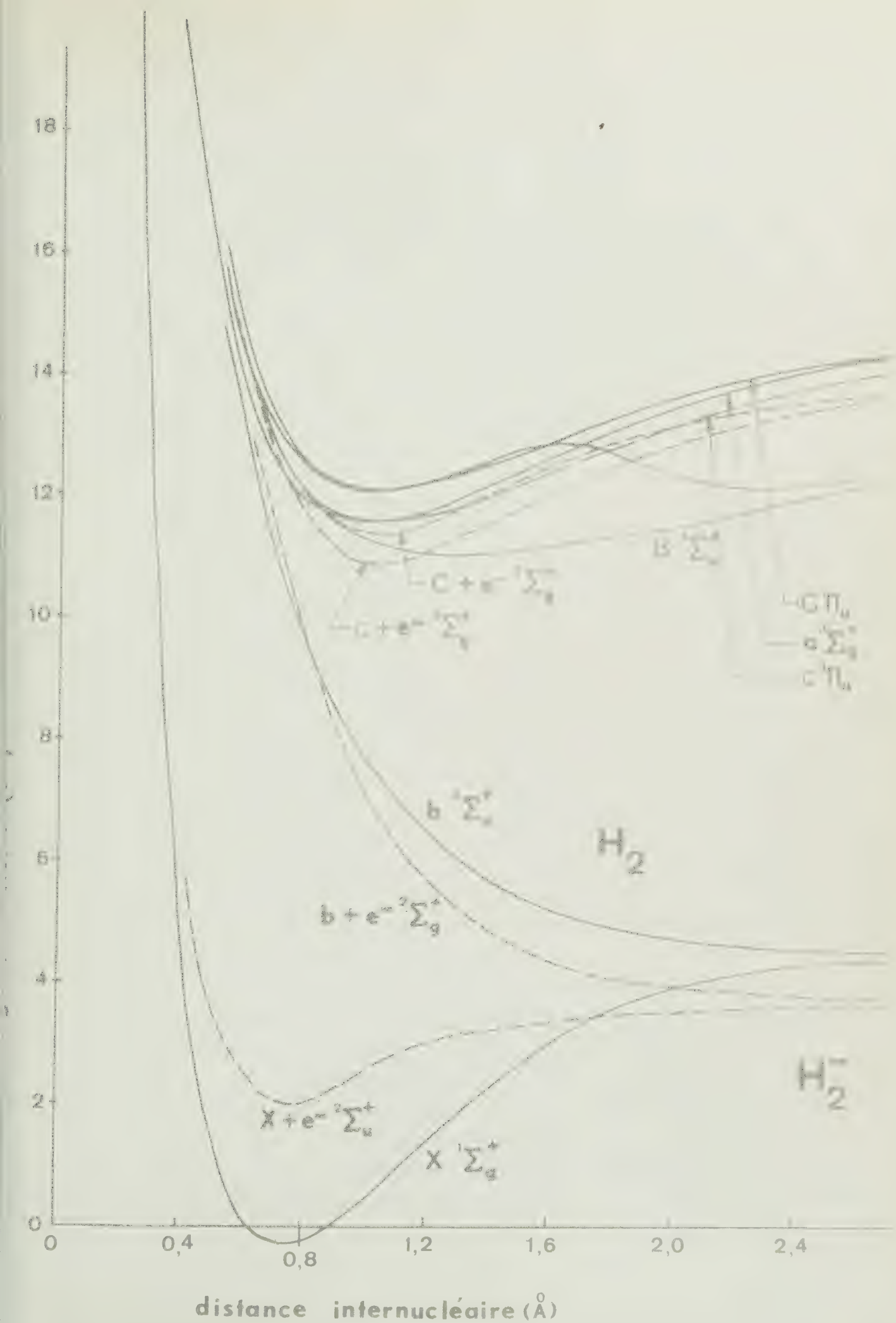
- d'étalonner avec précision l'énergie de la résonance
- de déterminer l'état excité pouvant constituer une voie de sortie.
- de vérifier que cette voie de sortie est très fortement couplée à l'état lié correspondant à la résonance, les autres voies possibles l'étant faiblement.
- de montrer, par analyse angulaire, que l'électron éjecté isotropiquement réparti, possède un moment cinétique l =0.

En conclusion, la résonance à 10.04eV correspond à un électron lié dans le champ de l'état excité b $^3\Sigma^+$ qui ressort avec un moment cinétique nul en laissant préférentiellement la molécule CO dans l'état a' $^3\Sigma^+$ ou dans l'état fondamental.

IV.3. Hydrogène moléculaire et Deutérium

Comme dans le cas de N_2 et CO, il est utile de rappeler la configuration et l'énergie du niveau le plus bas des différents états de H_2 et de H_2^- dont il sera question dans ce paragraphe. Cependant, dans ce cas, les distances internucléaires étant petites (0,74 Å pour H_2) il est préférable d'expliciter les configurations suivant le modèle des "atomes unis", contrairement à ce qui a été fait pour N_2 et CO pour lesquels le modèle des "atomes séparés" est généralement utilisé.

Etat		Configuration	Energie (eV) $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$
H_2	$X\ ^1\Sigma_g^+$	$(1s\sigma)^2$	0
	$b\ ^3\Sigma_u^+$	$(1s\sigma)\ (2p\sigma)$	répulsif
	$B\ ^1\Sigma_u^+$	$(1s\sigma)\ (2p\sigma)$	11,04
	$c\ ^3\Pi_u$	$(1s\sigma)\ (2p\pi)$	11,75
	$a\ ^3\Sigma_g^+$	$(1s\sigma)\ (2s\sigma)$	11,79
	$[\ ^1\Pi_u$	$(1s\sigma)\ (2p\pi)$	12,41
H_2^-	$^2\Sigma_u^+$	$(1s\sigma)^2\ (2p\sigma)$	
	$^2\Sigma_g^+$	$(1s\sigma)\ (2p\sigma)^2$	
	$^2\Sigma_g^+$	$(1s\sigma)\ (2p\pi)^2$	
	$^2\Sigma_g^+$	$(1s\sigma)\ (2p\pi)^2$	


18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0
0,4
0,8
1,2
1,6
2,0
2,4
distance internucléaire (Å)
H2
H2-
b 3Σu+
b + e- 2Σg+
X + e- 2Σu+
X 1Σg+
C + e- 1Σg-
C + e- 3Σg+
C 1Πu
a 3Σg+
c 1Πu
B 1Σu+

IV.3.1. Introduction

Schulz [88], utilisant une méthode d'électrons piégés, a été le premier à obtenir un spectre d'excitation au seuil de H_2. Ce spectre était formé de deux structures larges ; la première, s'étendant de 6.5. à 10.5eV, fut attribuée à l'excitation de l'état répulsif b $^3\Sigma_u^+$, la seconde, à 13eV, à l'excitation de l'état B $^1\Sigma_u^+$ dont le seuil est à 11,8eV et des états supérieurs. De toute façon la résolution expérimentale était trop mauvaise pour pouvoir observer des structures de vibration.

Kuyatt et al [127], ainsi que Heidemann et al [128] ont mesuré à l'aide de filtres électrostatiques les pertes d'énergie des électrons dans H_2 pour 5 énergies incidentes comprises entre 13,7eV et 50,7eV. Pour les plus grandes énergies incidentes, les principales caractéristiques de ces spectres de perte d'énergie étaient dues aux transitions optiquement permises conduisant aux états singulets B $^1\Sigma_u^+$, C $^1\Pi_u$ et D $^1\Pi_u$. Cependant, pour l'énergie incidente la plus faible, 13,7eV, deux pics, correspondant à des pertes d'énergie de 11,77 et 12,06eV, prédominent le spectre. Ces pics ont été attribués à l'excitation des deux premiers niveaux de vibration de l'un des états liés triplets $C^3\Pi_u$ (11,75eV) ou a $^3\Sigma_g^+$ (11n79eV), ou des deux : les fréquences de vibration de ces deux états étant très voisines l'une de l'autre (0,29eV et 0,31 eV) il n'était pas possible de choisir entre eux d'autant plus que les pics correspondant aux niveaux de vibration v' > 2 de ces états étaient noyés dans les pics correspondant à l'excitation de l'état B $^1\Sigma_u^+$.

L'excitation au seuil de H_2 et D_2 a été étudiée par Dowell et Sharp [90] à l'aide d'un système d'électrons piégés dont la résolution, de l'ordre de 300 meV, était nettement meilleure que celle de l'appareil de Schulz [88]. Dans H_2, huit pics, le premier à 11,75eV sont résolus et ont été attribués à l'excitation d'un état triplet. Malgré une résolution insuffisante pour attribuer cette série à l'un ou l'autre des états "a" et "c" ces auteurs ont finalement choisi l'état $c^3\Pi_u$ après avoir étudié

le spectre au seuil de D_2 : l'accord entre les 10 pics de vibrations observées et les niveaux de l'état $c\ ^3\Pi_u$ de D_2 (seuil à 11,79 eV), bien qu'assez mauvais était meilleur qu'avec les niveaux de l'état "a".

IV.3.2. Excitation au seuil

La figure IV.12 montre un spectre au seuil de H_2 avec une résolution de l'ordre de 120meV*. Ce spectre a été étalonné en énergie sur le pic v' = 0 $E^3\Sigma_g^+$ de N_2 à 11,87eV (§IV.1.) ; les deux gaz sont mélangés et le spectre résultant (fig. IV.13) permet un étalonnage à ± 10meV.

La série de vibration dont le premier pic est à 11,78eV correspond à l'excitation de l'état c' comme le montre la table IV.4. Les valeurs spectroscopiques sont celles de Diecke corrigées vers les basses énergies comme l'a suggéré Rothenberg et Davidson [130] et qui alors correspondent aux valeurs données par Herzberg [131]. Ce résultat est en contradiction avec les calculs de Khare [132] qui, utilisant l'approximation d'Ochkur a trouvé que la section efficace de l'état $a\ ^3\Sigma_g^+$ devait être supérieure à celle de l'état $c^3\Pi_u$ à toutes les énergies.

Les facteurs de Frank-Condon de l'état $c^3\Pi_u$ n'ont pas été publiés. Ceux de l'état $a^3\Sigma_g^+$ ont été calculés [133] et leur rapport est 1,00 : 1,06 : 0,98, 0,79. L'état "c" ayant une distance internucléaire r_e légèrement supérieure à celle de l'état "a", on peut supposer que l'enveloppe de Frank-Condon de l'état "c" est très semblable ou légèrement translatée vers un niveau de vibration supérieure. Dans le spectre au seuil, cette enveloppe est déformée par la contribution due à l'excitation de l'état $B^1\Sigma_u^+$ dont les trois premiers niveaux de vibration sont clairement résolus. L'état $C^1\Pi_u$ (seuil à 12,40eV) qui est un des états dominant dans les spectres de perte d'énergie, ne contribue que très peu au spectre au seuil puisque le

* Voir la liste des publications à la fin de ce travail.

courant d'électrons piégés un.arb

Fig.IV.12

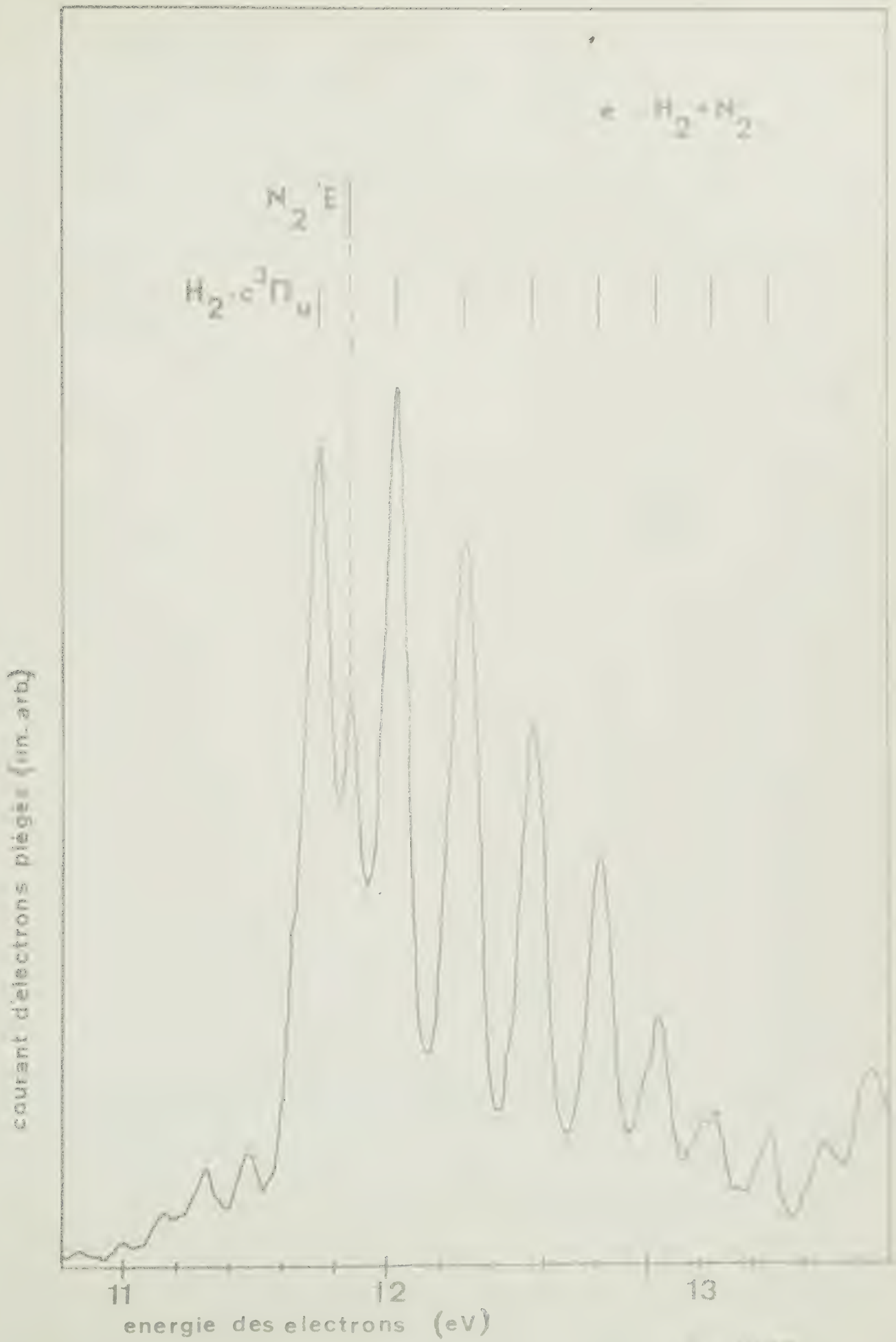

e + H_2 + N_2
N_2 $^1\Sigma$
H_2 $c^3\Pi_u$
courant d'electrons piégés (u.m. arb.)
11
12
13
energie des electrons (eV)

Fig. IV 13

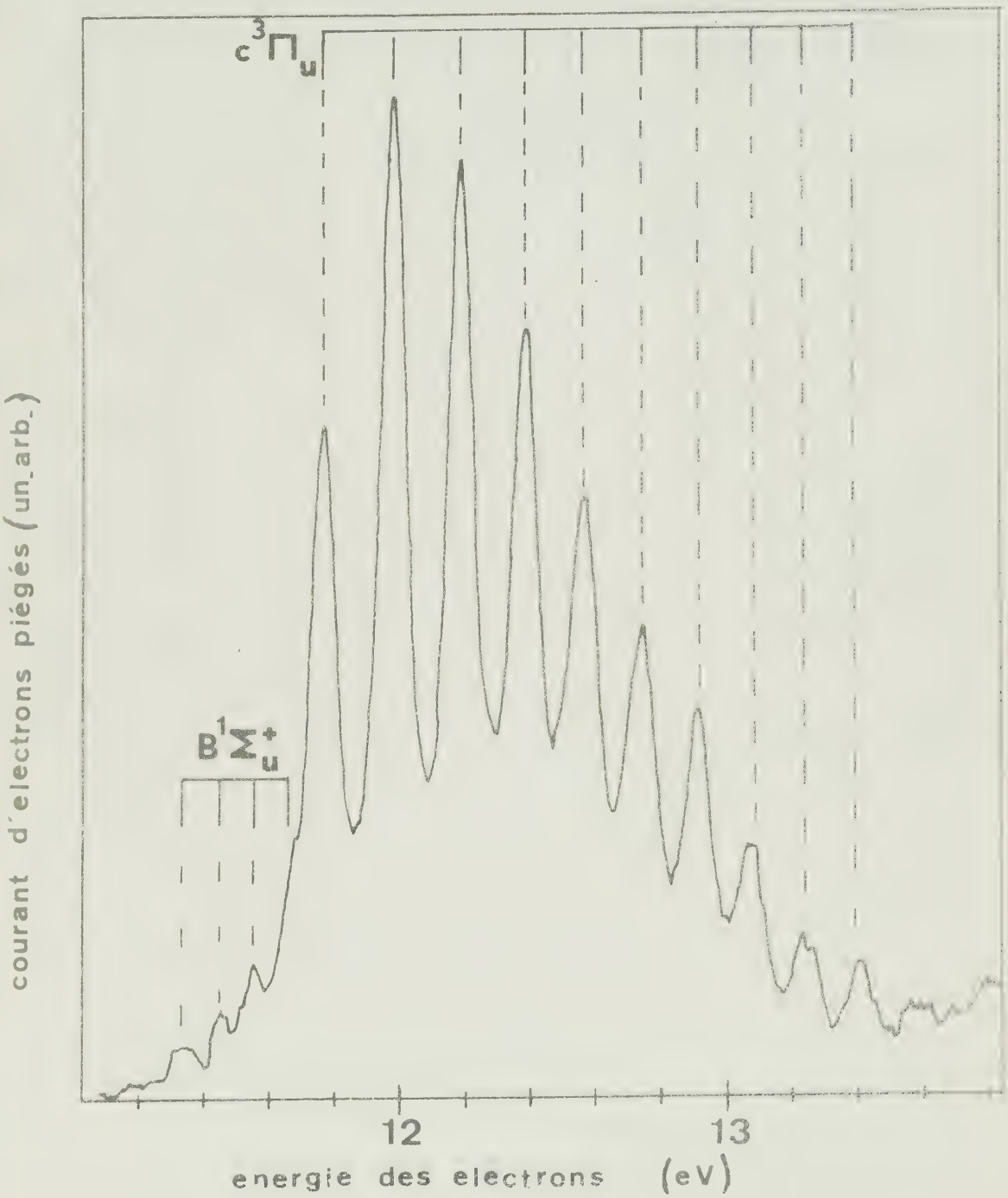

$c^3\Pi_u$
$B^1\Sigma_u^+$
courant d'electrons piégés (un.arb.)
12
13
energie des electrons (eV)

Fig.IV.14

le signal d'électrons piégés tombe pratiquement à zéro entre 13 et 14eV.

Un spectre au seuil du deuterium, étalonné comme le précédent d'après le pic "E" de l'azote se trouve représenté sur la figure IV.14. Une série de vibration de 10 pics résolus est à nouveau due à l'excitation de l'état $c^3 \Pi_u$ (table IV.5). Trois niveaux de vibration de l'état $B^1 \Sigma_u^+$ sont clairement résolus, un quatrième apparaît sur le flanc du premier niveau de l'état c.

Au-dessus de 13,8eV, les structures du spectre sont difficiles à identifier.

IV.3.3. Résonances dans l'hydrogène dans la région 11.13eV

Des séries de résonances ont été détectées dans cette gamme d'énergie en transmission par Golden et Bandel [134], Kuyatt [128] et Menendez et Holt [136]. Des études très complètes en perte d'énergie et analyse angulaire ont été récemment achevées par Weingartshofer et al [137] et Comer et Read [138] à l'aide de filtres électrostatiques 127°. Ces auteurs ont dénombré jusqu'à cinq états résonnants, deux d'entre eux étant dominants. Ces deux séries de résonances ont été tabulées par Kuyatt et al [135] dans le canal élastique et par Weingartshofer et al [137]; la première de ces séries débute à 11,28eV [135] ou 11,30eV [137], la seconde à 11,46eV [137] ou 11,50eV [137], et ont été appelées série forte et série faible. Elezier et al [56] ont calculé l'énergie de ces états d'ions négatifs temporaires par une méthode quasi-variationnelle en supposant que ces résonances étaient du type Feshbach, avec les états $c^3 \Pi_u$ et $C^1 \Pi_u$ pour parents respectifs, la configuration des états de H_2^- étant alors $^2 \Sigma_g$.

La figure IV.15 montre une série de spectres d'électrons piégés correspondant à des profondeurs de puits de potentiel croissantes, dont la valeur (en mV) est indiquée à droite de

---

* Voir la liste de nos publications à la fin de ce travail.

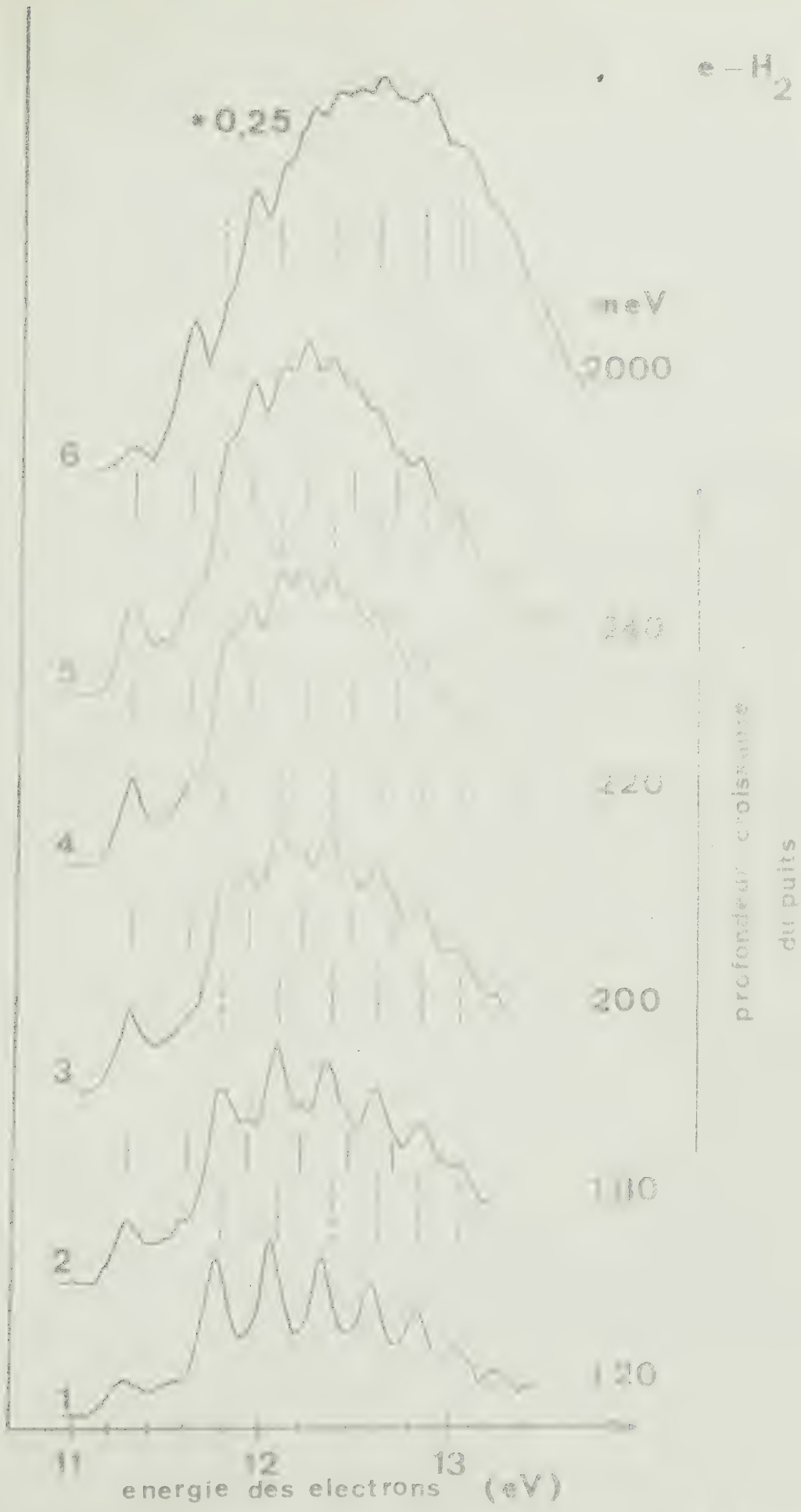

e – H2
*0,25
neV
7000
6
240
5
220
4
200
3
180
2
120
1
profondeur croissante du puits
11
12
13
energie des electrons (eV)

Fig.IV.15

spectre (chapitre III § VI.2.3.).

Sur la courbe 1, qui correspond à une profondeur d puits supérieure à celle utilisée pour obtenir le spectre seuil (fig. IV.12), la section efficace croit fortement au-dessus du premier niveau de vibration de l'état B. A de la courbe 2, les pics correspondant à l'excitation des n os l'état $c^3\Pi_u$, restent stationnaires (au lieu de se dé vers les hautes énergies) lorsque la profondeur du puits au mente, indiquant ainsi la présence d'une série de résonances minente aux faibles profondeurs de puits, elle devient p importante aux grandes profondeurs (courbe 6), et corres la série "faible". Une seconde série, qui d tir de la courbe 2, provoque des structures la courbe 6 et correspond à la série "for

Comme la courbe 6 est obtenue avec tentiel (2eV), il n'y a pas de pics dus à la le, et un pic représente la somme des co ficace de toutes les voies or couplée.

Les spectres sont étalonnés en plaçant le premier pic sonnant à 11,30eV [138, 139]. Les résultats obtenus sont d ns la table IV.6 aux résultats observés [96]. Pour la série forte, l'accord est bon et al. [137], assez bon avec les calculs mauvais avec ceux de Kuyatt et al.

Les pics de la série "faible", bien que plus diffi localiser, sont à nouveau en meilleur accord avec les de Weingartshofer et al [137] et Eliezer et al. [54] ceux de Kuyatt [135]. Seul le premier maximum faiblement visible sous forme d'un changement de pente montée du pic à 11,60eV ne peut être localisé en précision. Les espaces de vibration sont en l'état $C^1\Pi_u$. Cependant Weingartshofer et al [137] une distribution angulaire anisotrope ces

Niveaux d'énergie dans H_2 et D_2 (eV)

Table IV.4.

	Observé	Spectroscopique	
H_2		$c^3\Pi_u$	$a^3\Sigma_g^+$
	$11,75 \pm 0,01$	11,75	11,79
	$12,04 \pm 0,01$	12,04	12,10
	$12,32 \pm 0,01$	12,32	12,40
	$12,57 \pm 0,01$	12,58	12,68
	$12,82 \pm 0,01$	12,82	12,94
	$13,05 \pm 0,02$	13,05	13,19
	$13,26 \pm 0,02$	13,27	13,43
	$13,47 \pm 0,02$	13,47	13,65

Table IV.5

	Observé	Spectroscopique	
		$c^3\Pi_u$	$a^3\Sigma_g^+$
D_2	$11,78 \pm 0,01$	11,79	11,82
	$11,98 \pm 0,01$	11,99	12,04
	$12,19 \pm 0,01$	12,20	12,26
	$12,38 \pm 0,01$	12,39	12,47
	$12,56 \pm 0,01$	12,57	12,67
	$12,74 \pm 0,01$	12,75	12,86
	$12,91 \pm 0,01$	12,92	13,04
	$13,09 \pm 0,02$	13,09	13,22
	$13,25 \pm 0,02$	13,24	13,39
	$13,41 \pm 0,02$	13,39	13,55

Table IV.6.

Séries de résonance dans H_2 (eV)

Série"forte"

Weingartshofer et al	Calcul[156]	Kuyatt et al	Ce travail
11,30	11,37	11,28	11,30 ± ,02
11,62	11,66	11,56	11,61 ± ,01
11,92	11,93	11,84	11,94 ± ,01
12,20	12,19	12,11	12,22 ± ,02
12,46	12,43	12,37	12,47 ± ,02
12,70	12,65	12,62	12,71 ± ,02

Serie 'faible"

Weingartshofer et al	Calcul[156]	[illegible] et al	Ce travail
11,50	11,46	11,46	
11,79	11,75	11,72	11,78 ± ,02
12,08	12,03	11,99	12,07 ± ,02
12,38	12,31	12,27	12,36 ± ,02
	12,58	12,53	12,60 ± ,01
	12,84	12,77	12,84 ± ,02
	13,09	12,97	13,06 ± ,03
			13,30 ± ,04

qui ne peut être compatible avec un état $^2\Sigma_g^+$ de l'ion H_2^- et a conduit Comer et Read [138] à proposer une configuration $^2\Delta$ pour l'état résonnant.

Le manque d'accord entre ces résultats et ceux de Kuyatt et al. [135] est peut être dû à des effets d'interférence entre processus résonnant et non résonnant, provoquant un déplacement des pics résonnants observés dans la voie élastique. Dans ce travail, l'accord relativement bon avec les résultats obtenus par observation des résonances dans les voies inélastiques indique que la contribution non résonnante à la section efficace d'excitation de H_2 près du seuil est très faible. De même, comme les structures correspondant à l'excitation de l'état $c^3\Pi_u$ restent stationnaires dès les faibles profondeurs du puits, cette excitation est due à la série de résonances "faibles" dont la contribution à la section efficace inélastique totale se fait essentiellement par l'intermédiaire de l'état $c'^1\Pi_u$.

Dans le deuterium, les structures résonnantes sont beaucoup moins prononcées. De ce fait, noyées dans le bruit de fond, il n'a pas été possible de relever leurs positions.

IV.4. Helium

IV.4.1. Excitation au seuil de l'hélium

La figure IV. 6. Montre le spectre d'excitation au seuil de l'hélium*. L'étalonnage en énergie du spectre est évident à partir des données spectroscopiques. Comme d'habitude, l'énergie d'un niveau a été placée au sommet du pic correspondant.

Les états n=2 sont bien résolus et les transitions interdites sont très fortement excitées alors que les transitions optiquement permises conduisant aux états 2^1P et 3^1P ne le sont que très peu. Aux énergies incidentes plus élevées, la situation est renversée. ; en particulier, Kupperman et al [99], Hall et al [139] ont montré, en étudiant la dépendance angulaire du spec-

* Voir la liste de nos publications à la fin de ce travail.

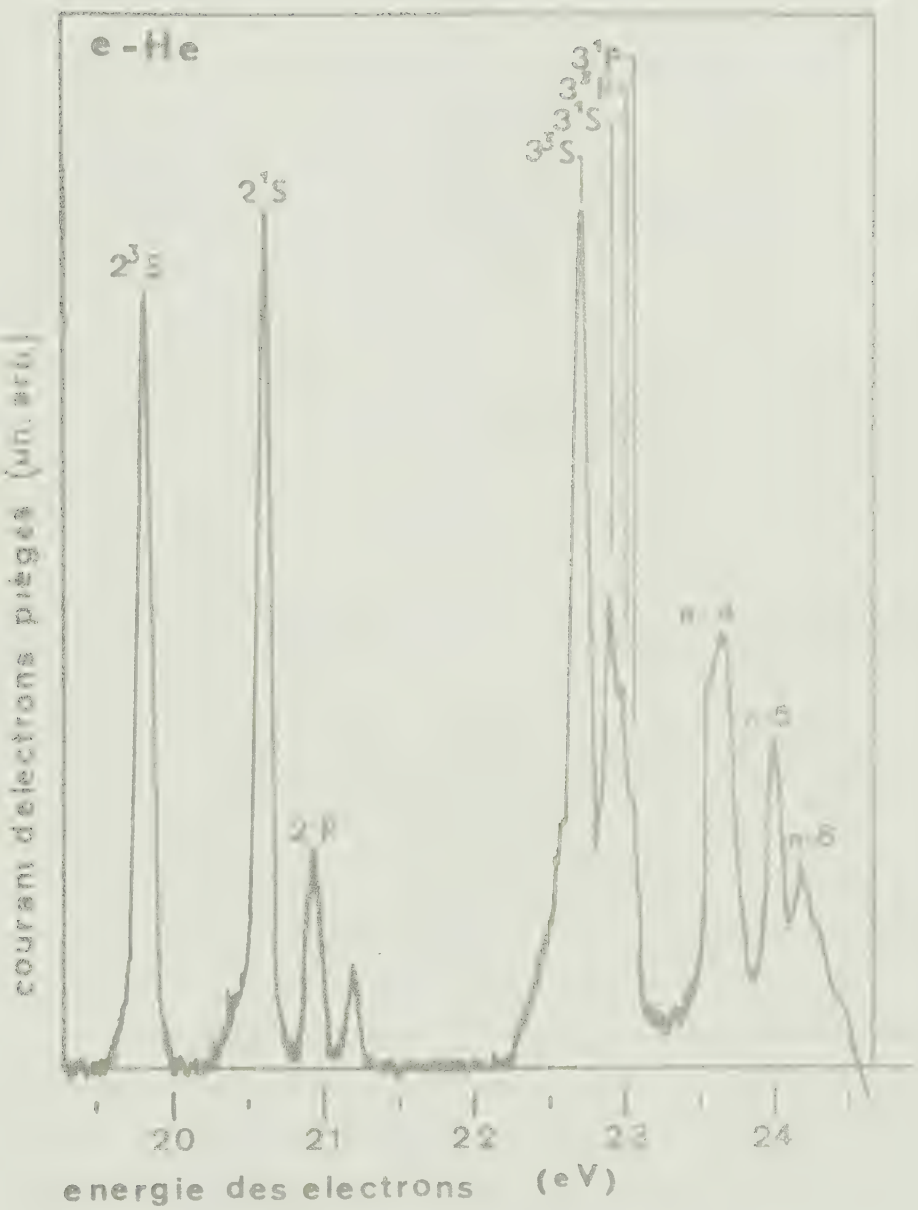

e-He
2^3S
2^1S
2^1P
3^3S
3^1S
3^3P
3^1P
n=4
n=5
n=6
courant d'electrons piégés (un. arb.)
20
21
22
23
24
energie des electrons (eV)

Fig.IV.16

tre de perte d'énergie des électrons diffusés à l'aide de filtres électrostatiques, que si les transitions optiquement interdites sont aussi fortement probables qu'une transition permise aux forts angles, leur contribution à la section efficace totale reste faible.

Dans le spectre au seuil, on remarque que le pic 2^3S est plus petit que le pic 2^1S. Schulz [88] et Brongersma et al [140], utilisant une méthode d'électrons piégés, ont obtenu des spectres au seuil dans lesquels le pic 2^3S était dans un cas de 5 %, dans l'autre de 20 %, plus grand que le 2^1S. De même Brion et Olsen [141] et Compton et al [86] utilisant la méthode d'attachement sur SF_6, ont observé un pic 2^3S respectivement 30 % et 50 % supérieur au pic 2^1S. Ceci peut s'expliquer par, d'une part, la résolution expérimentale, différente dans chaque montage expérimental, d'autre part une loi de seuil non linéaire d'un de ces états ou des deux. En effet, comme le montre la courbe 1 de la figure IV.18, dès que la profondeur du puits de potentiel augmente, le pic 2^3S devient plus grand que le pic 2^1S. Dans la limite de la résolution de notre système, avec le mode de collection du type "plateau", la section efficace de l'état 2^3S paraît linéaire jusqu'au seuil, ce qui indique que la section efficace de l'état 2^1S a une pente très forte entre 0 et $\sim$ 100meV au-dessus du seuil, pente qui au-dessus de cette énergie diminue et devient plus faible que celle de la section efficace de l'état 2^3S. Cette très forte pente au seuil de l'état 2^1S a été observée à 60meV au-dessus du seuil par Chamberlain [142] à l'aide de filtres électrostatiques. Une étude angulaire faite par Ehrhardt et al [143,144] a montré que cette structure, observée à 20,71eV (100meV au-dessus du seuil) est due à la présence d'une résonance virtuelle (voir § IV.5) dans l'onde partielle "S".

De même Chamberlain [142] a détecté une petite structure 60meV au-dessus du seuil de la section efficace de l'état 2^3S. Cette structure, analysée par Ehrhardt et al [143, 144] est à nouveau due à un effet de résonance dans l'onde partielle "S" (située à 19,95eV soit 140meV au-dessus du seuil) qui peut s'expliquer comme étant la queue de la résonance de Feshbach à 19,3eV,

la fameuse "fenêtre" de la diffusion élastique d'électrons dans l'hélium, première résonance observée [145, 146] dans la diffusion d'électrons par des atomes.

Cette structure, du fait de manque de résolution de notre chambre de collision utilisée avec le mode de collection type "plateau", n'est pas détectée ni dans le spectre obtenu avec une grande profondeur de puits de potentiel (Figure IV.17), ni d'ailleurs dans les spectres de production d'atomes métastables de Pichanick et Simpson [147] (Fig. IV.17).

Les meilleurs résultats théoriques actuels, obtenus par Burke et al. [16] au moyen de l'approximation du couplage "serré" à cinq états, ont pu mettre en évidence la structure de l'onde "S" dans la section efficace de l'état 2^1S malgré la mauvaise précision de ces calculs quant à la contribution de l'onde "S". Cependant, pour la même raison, ces calculs n'ont pu mettre en évidence la résonance au seuil de l'état 2^3S.

Nous verrons dans le paragraphe 5 de ce chapitre que cette structure est bien réelle.

Il est possible de comparer ces résultats théoriques avec le spectre au seuil de la figure IV.16 en prenant les hauteurs des sections efficaces calculées 100meV au-dessus du seuil, en les normalisant sur le pic 2^3S et en les comparant à la hauteur des pics expérimentaux : l'accord est bon : 2^3S, 1,00 : 1,00, 2^1S 1,15 : 1,12 , 2^3P 0,60 : 0,30 , 2^1P 0,15 : 0,10, excepté pour le pic de l'état 2^3P.

Il est intéressant de remarquer que les hauteurs relatives des pics 2^3S et 2^1S dépendent essentiellement de la profondeur du puits de potentiel et non de la résolution du faisceau d'électrons : dans les expériences de Compton [86] et de Brion [141], l'attachement sur SF_6 remplace le puits de potentiel et leurs resultats sont équivalents à ceux obtenus avec une assez grande profondeur du puits (au moins 300meV). Donc du pic à 0eV de la section efficace d'attachement sur SF_6 ce qui est contradictoire avec les résultats (200meV de largeur à mi hauteur) de Stamatovic et Schulz [79].

IV.4.2. Section efficace inélastique totale de l'hélium.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III.§VI.2.2., un spectre d'électrons piégés obtenu avec un grand puits de potentiel représente la section efficace inélastique totale.

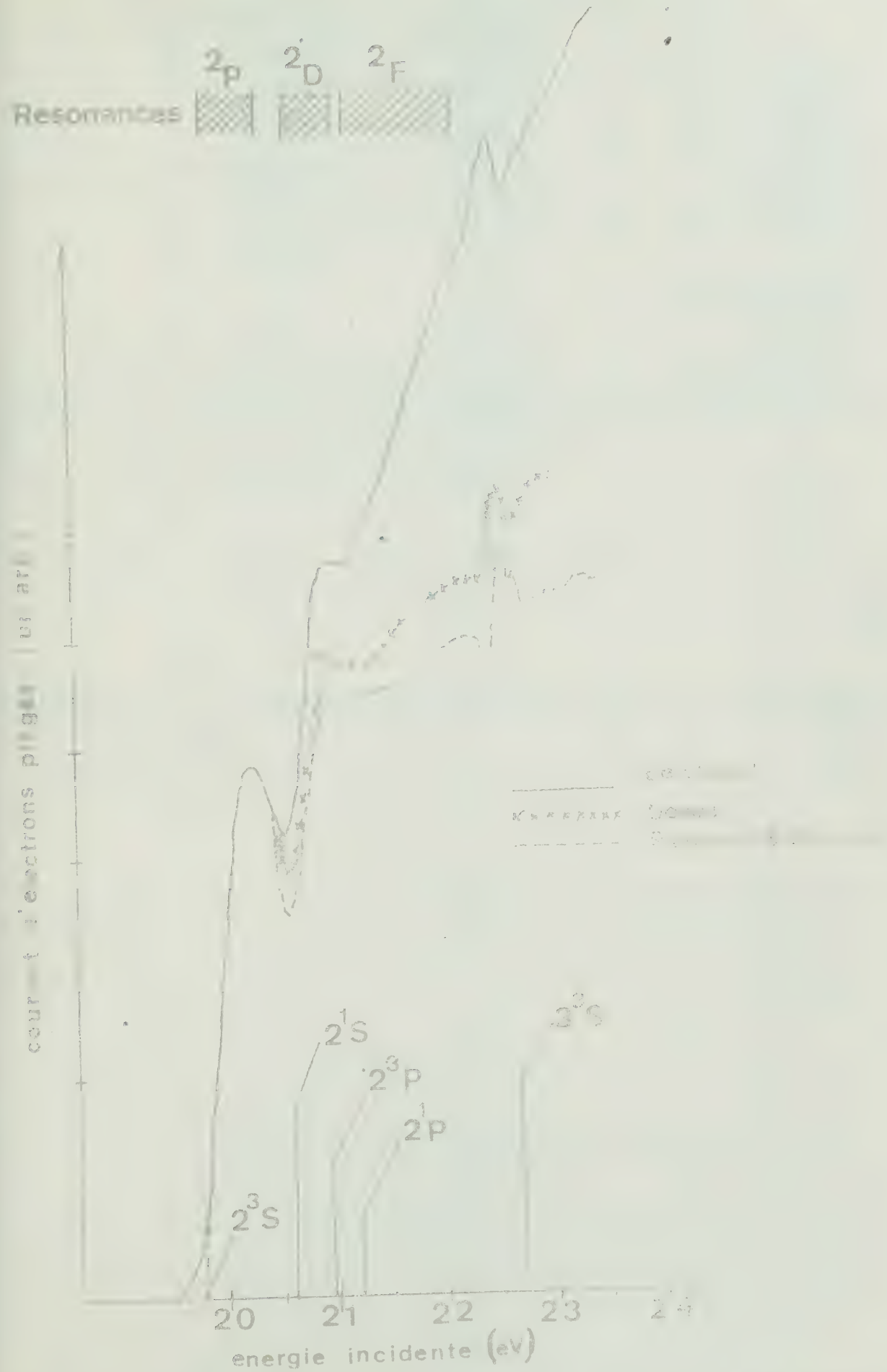
Un tel spectre, correspondant à une profondeur de 4eV est présenté sur la figure IV.17. * L'échelle d'énergie a été calibrée sur le premier pic à 20,30eV de la courbe de production d'hélium métastable obtenue par Pichanick et Simpson [147], elle-même calibrée par ces auteurs sur la "fenêtre" de l'hélium à 19,3eV. Les structures observées à 20,3eV, et entre 21,2 et 22,3eV sont dues à des résonances. Burke et al. [16] ont montré que ces résonances appartenaient à une même série associée aux états n=2, la première de ces résonances étant la "fenêtre" à 19,3eV. Les membres de cette série ont un nombre quantique de moment cinétique ainsi qu'une largeur croissants avec l'énergie. La résonance à 19,3eV correspond à une configuration ^2S de l'ion négatif temporaire, celle située à 20,3 à une configuration ^2P , celle à 21,0eV à une configuration ^2D et la résonance très large entre 21,2 et 22,3eV à une configuration ^2F de l'ion négatif temporaire. La fenêtre à 19,3eV est une résonance de Feshbach, les autres sont des résonances "shape". Ainsi, avec la résonance virtuelle au seuil de l'état 2^1S les états n=2 de l'hélium présentent-ils tous les types de résonances prédits par la théorie.

La structure vers 22,5eV correspond à des résonances de Feshbach associées aux états n=3.

Sur la figure IV.17, les courbes en pointillés et en croix représentent les courbes de production de métastables obtenues respectivement par Pichanick et Simpson [147] et par Dowell [148]. Les trois courbes ont été normalisées sur le premier pic. L'allure générale des trois courbes est sensiblement la même, et la différence entre les deux courbes de métastables peut s'expliquer par une plus grande éjection de photo-électrons due à des quantas U.V. produits par la désexcitation de l'état 2^1P dans le cas

---

* Voir la liste de nos publications à la fin de ce travail.


Resonances
^2P
^2D
^2F
2^1S
2^3P
2^1P
2^3S
3^3S
20
21
22
23
energie incidente (eV)

de Dowell, son collecteur de métastables sous-tendant un angle solide plus grand que celui de Pichanick et Simpson.

Cependant, dès le seuil d'excitation de l'état 2^1S à 20,61eV, la courbe d'électrons piégés devient sensiblement plus grande que les deux autres. Les atomes métastables, dans les expériences de Pichanick et Dowell sont detectés en mesurant le courant d'éjection d'électrons secondaires d'une surface métallique.

Or, d'après les résultats présentés dans le § IV.4 (fig. IV.20), la contribution de l'état 2^1S à l'épaulement situé à 21,2eV de la courbe IV.17. est de 35 %. Donc, pour pouvoir faire coïncider ce point avec les courbes de production de métastables, il est nécessaire de multiplier la courbe par un facteur 0,7. Ceci indique que le rapport des sections d'éjection d'électrons secondaires :

$\frac{\gamma(2^1S)}{\gamma(2^3S)}$ est de 0,7 pour une surface d'or, métal utilisé par Pichanick et Dowell. Ce résultat est en excellent accord avec celui de Dunning et Smith [149] qui, par une méthode beaucoup plus directe ont obtenu 0,71 pour l'or.

Enfin, à partir de 21,2eV la pente devient encore plus grande puisqu'à partir de cette énergie les collisions ont excité l'état non métastable 2^1P contribuant à la courbe d'électrons piégés.

Evolution des spectres d'électrons piégés avec la profondeur du puits : Fonctions d'excitation des états n=2 de l'hélium.

Les fonctions d'excitation des états n=2 de l'hélium ont pu être obtenues en étudiant l'évolution, avec la profondeur de puits de potentiel, des spectres d'électrons piégés. Un petit nombre de ces états et à leur assez grande résolution énergétique.

La figure IV.18 montre une sélection de spectres d'électrons piégés pris à profondeur de puits croissante (indiquée à gauche de chaque spectre) x. La valeur exacte de cette

---

x Voir la liste de nos publications à la fin de ce travail.

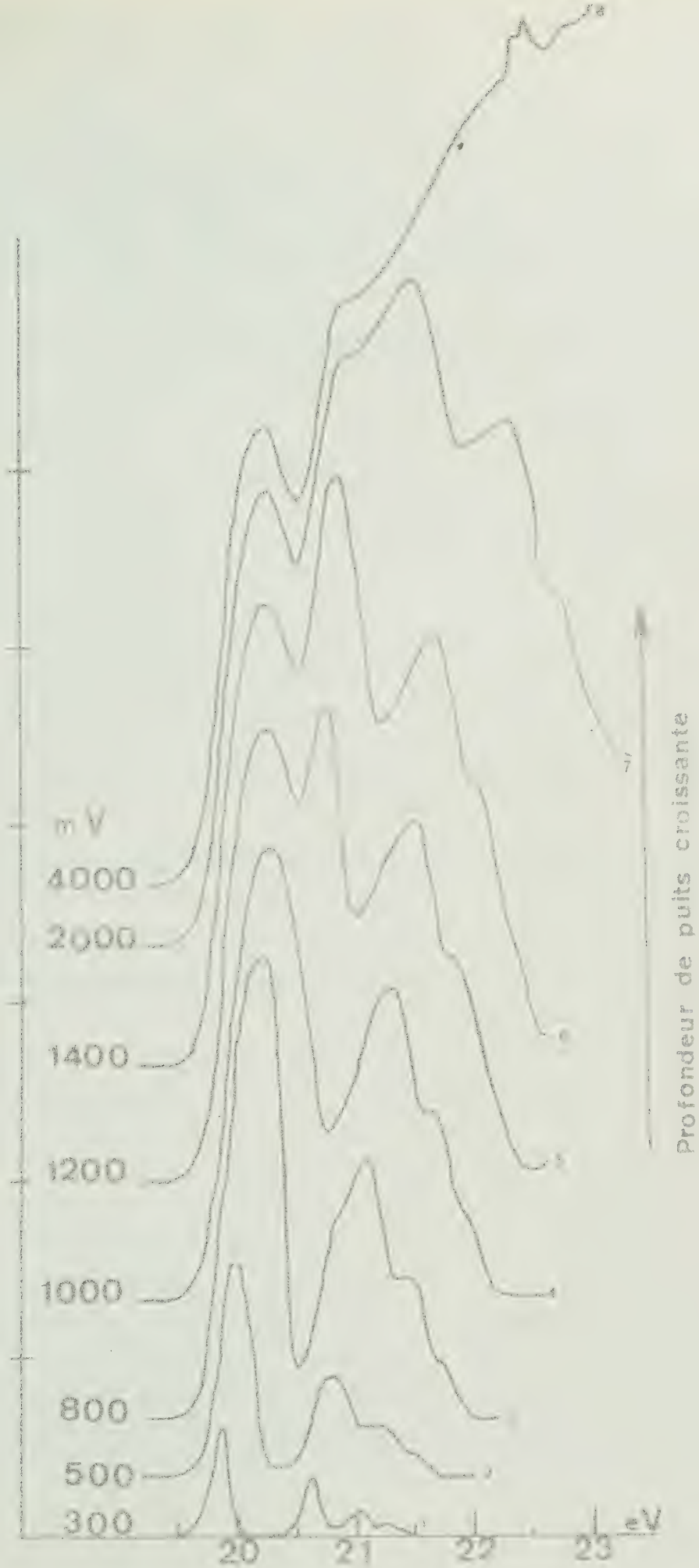

mV
4000
2000
1400
1200
1000
800
500
300
20
21
22
23
eV
Profondeur de puits croissante

Fig IV. 18

fondeur n'est pas connue, à causedes potentiels de contact, mais a été vérifiée être linéaire, à partir de 300mev.

L'échelle d'énergie a été, comme précédemment, fixée en plaçant le premier pic de la courbe de plus grande profondeur de puits à 20,3eV.

Le pic "artificiel" correspondant à l'excitation de l'état 2^3S se déplace du spectre 1 au spectre 4 vers les hautes énergies, puis à partir du spectre 4 reste stationnaire et correspond alors à la résonance ^2P.

Le pic correspondant à l'excitation de l'état 2^1S croît et se déplace vers les hautes énergies de façon régulière. Il contient des contributions de l'état 2^3P à partir du spectre 3 et de l'état 2^1P à partir du spectre 4 ; il n'y a pas de structure de résonance prononcée : la résonance ^2D à 21eV est à peine visible dans le spectre 3.

Quant aux pics correspondant aux états 2^3P et 2^1P du spectre 1, ils se déplacent vers les hautes énergies, et ne contribuent que faiblement aux spectres, noyés dans la descente du pic 2^1S.

A partir du spectre 5, un nouveau pic apparaît dans le spectre, pic qui devient stationnaire à partir du spectre 7 et produit l'épaulement à 21eV. Cette structure correspond à la résonance ^2D et est la somme des contributions résonnantes de l'état 2^3S (forte) et de l'état 2^1S (faible). Dans le spectre 7, la courbe 2^3S continue à se déplacer vers les hautes énergies et croît lorsque la résonance ^2F entre en jeu. Le spectre 8 est la somme de toutes les sections efficaces des états n=2 (fig. IV.17) jusqu'à 22.71eV, seuil du premier état n=3. A partir de cette énergie les courbes contiennent une contribution des électrons ayant excité les états n=3.

A partir d'une telle série de spectres, correspondant à une variation de profondeur de puits de 100meV d'un spectre à l'autre, il est possible de tracer la hauteur des pics (artificiels) en fonction de l'énergie et d'obtenir ainsi les courbes de la figure IV.19. Les contributions des états 2^3P et 2^1P sont

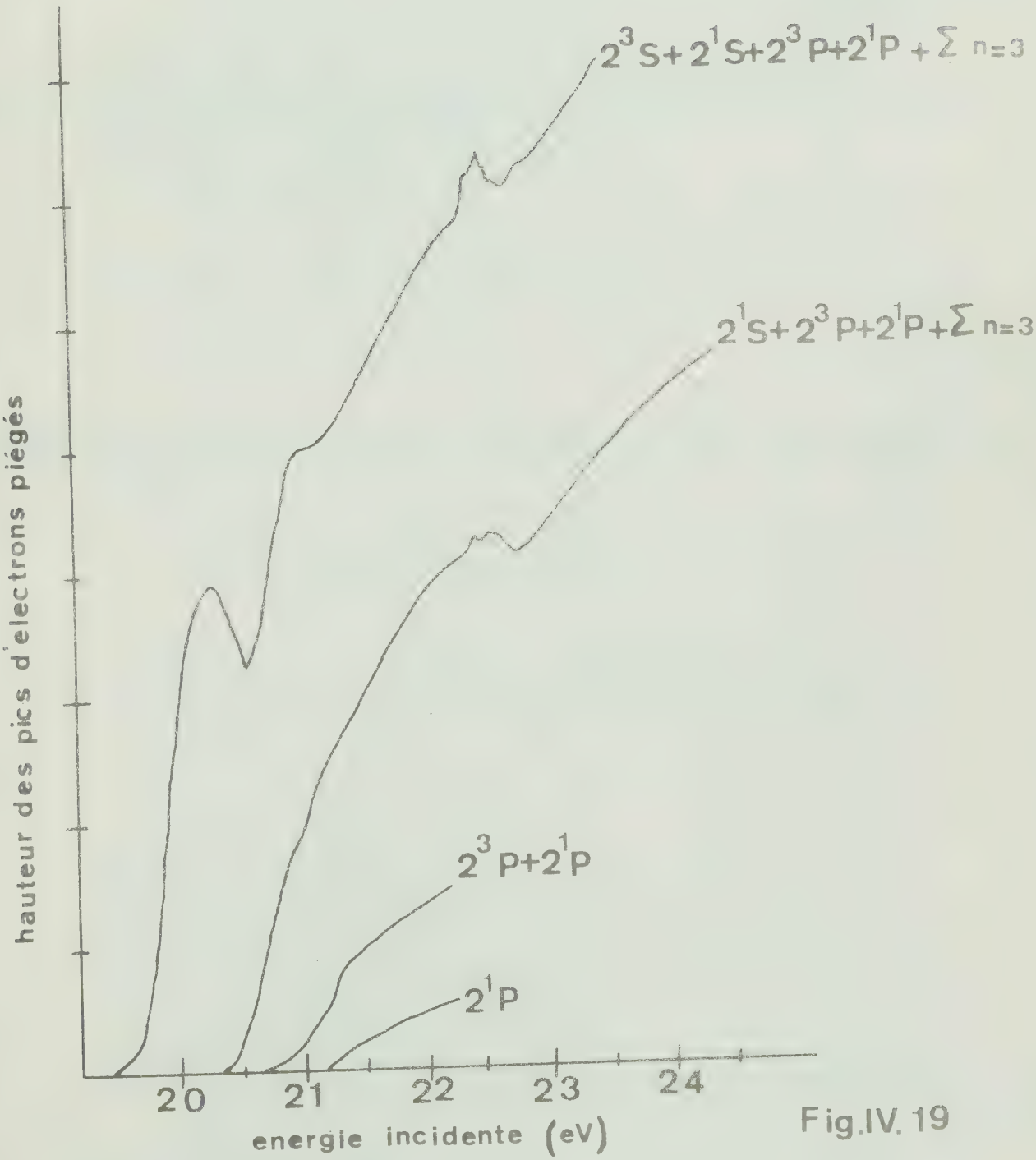

$2^3S+2^1S+2^3P+2^1P+\Sigma_{n=3}$
$2^1S+2^3P+2^1P+\Sigma_{n=3}$
2^3P+2^1P
2^1P
hauteur des pics d'electrons piégés
20
21
22
23
24
energie incidente (eV)

Fig.IV.19

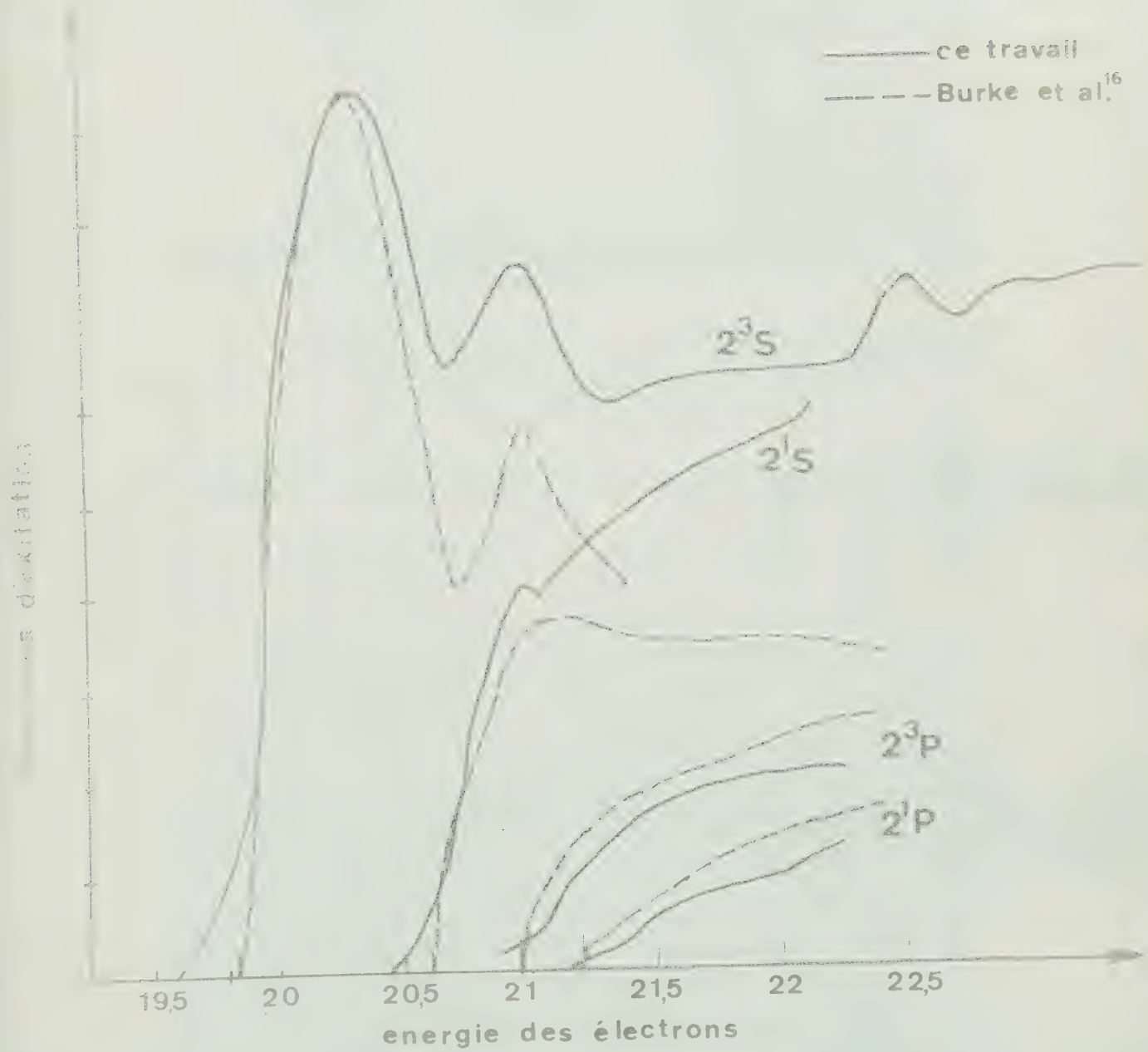

ce travail
Burke et al.[16]
2³S
2¹S
2³P
2¹P
19,5
20
20,5
21
21,5
22
22,5
energie des électrons

Fig.IV.20

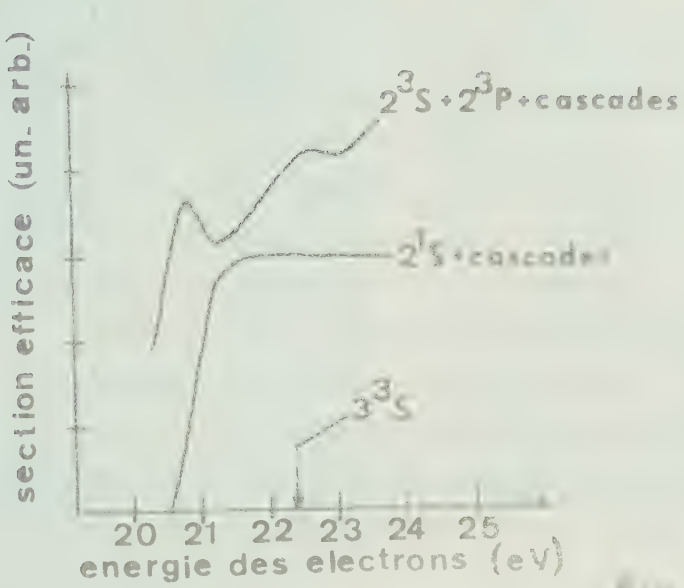


Fig.IV.21

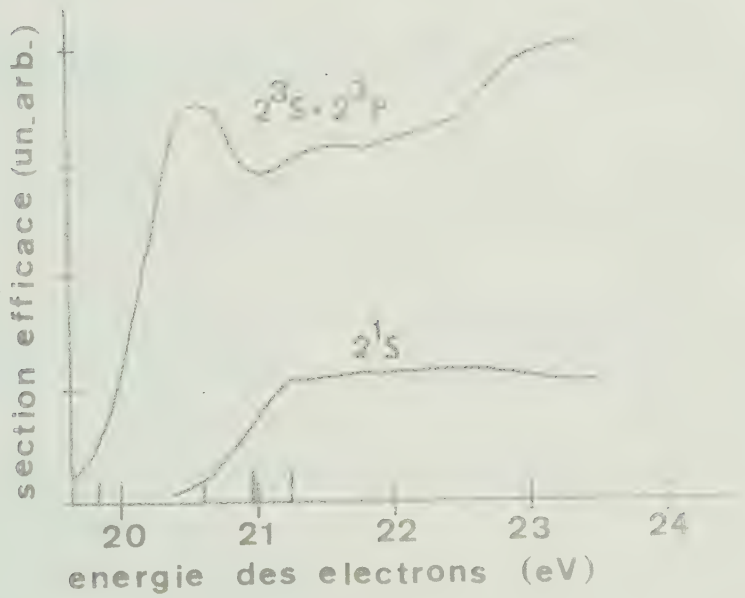


Fig.IV.22

difficiles à extraire avec précision de la descente du pic 2^3S.

En soustrayant les courbes de la figure IV.19 entre elles, nous obtenons alors les fonctions d'excitation des états n=2 présentées sur la fig. IV.20. Les courbes en pointillés sont les résultats théoriques de Burke et al [16], normalisés au premier pic à 20,3eV. L'accord entre fonctions expérimentales et théoriques est assez bon si ce n'est que les résultats théoriques semblent sous-estimer les contributions des résonances ^2D et ^2F aux sections efficaces des états 2^3S et 2^1S. Cette différence peut s'expliquer en supposant que les cinq états inclus dans le développement de l'approximation du couplage "serré" ne sont pas suffisants pour tenir compte entièrement de la polarisation complète de l'atome d'hélium par l'électron incident.

La fig. IV.21 montre les résultats obtenus par Ochkur [ ] pour les états métastables 2^3S et 2^1S. L'accord avec les résultats de la fig. IV.20 est raisonnable malgré le manque de résolution de l'expérience de Cermak et le décalage de 0,4eV de l'échelle d'énergie. Les résultats de Holt et Krotov [ ] obtenus en désexcitant les atomes métastables 2^1S dans un champ électrique (quenching) sont montrés sur la figure IV.22. Ces résultats ne sont pas du tout en accord avec les nôtres : la contribution de l'état 2^1S semble trop faible, peut-être en partie, du fait que ces auteurs n'ont pas tenu compte de la plus faible efficacité d'éjection d'électrons de cet état métastable et aussi du fait que la désexcitation n'était pas totale.

IV.5. Phénomènes d'amplification de résonances dans les gaz rares.

Toutes les observations de phénomènes de résonances décrits dans les paragraphes précédents ont été obtenus dans des conditions expérimentales bien précises :

- L'électrode retardatrice du canon est polarisée de façon à ne laisser pénétrer dans la chambre de collision que 10 % du faisceau total d'électrons (en général 600-600nA).

- La modulation sinusoïdale appliquée à cette électrode

a 100mV d'amplitude. Réduire cette amplitude, c'est-à-dire diminuer la largeur de la tranche de distribution alternativement acceptée ou refusée dans la chambre, réduit proportionnellement le signal mesuré mais n'améliore en rien la résolution des spectres.

- Enfin la chambre de collision fonctionne suivant le mode de collection du type "plateau" (§ III.6.3.)

La courbe 1 de la figure IV.23 montre un tel spectre obtenu dans l'hélium, avec une profondeur de puits de 4eV que nous avons déjà étudié en détail dans le paragraphe précédent (Réf. IV.17).

L'autre mode de collection décrit dans le chapitre III § 6 est obtenu en portant la plaque collectrice à un potentiel légèrement plus faible (≈ 70 meV) que celui qui lui fait face, et correspond au sommet du pic de la fig. III.10. Le spectre correspondant, pris avec la même amplitude de modulation, est la courbe B de la fig. IV.23, très semblable à la precedente. Mais dans ce cas, le fait de diminuer l'amplitude de modulation, tous les autres paramètres expérimentaux restant égaux (excepté le gain de l'amplificateur), fait apparaître une serie de structures fines et complexes, comme on peut le voir sur les courbes C et D obtenues avec des amplitudes de 50mV et 20mV x.

La figure IV.24 donne le spectre d'électrons piégés obtenu avec 10mV d'amplitude de modulation. La courbe à droite du spectre est un élargissement de la partie marquée A, dans le spectre. Une variation de tous les paramètres expérimentaux, tels que champ magnétique, fréquence de modulation, phase de détection, polarisation du collecteur d'électrons, profondeur du puits, etc..., sur une gamme très large, n'a affecté en rien les structures observées.

L'étalonnage en énergie peut être fait de deux façons différentes :

a) Placer la première structure, près du seuil du spectre à 19,95eV, énergie de la première résonance ^2S telle qu'elle a

---

x Voir la liste de nos publications à la fin de ce travail.

amplitude de
(m V)
1
2
3
4
20
21
22

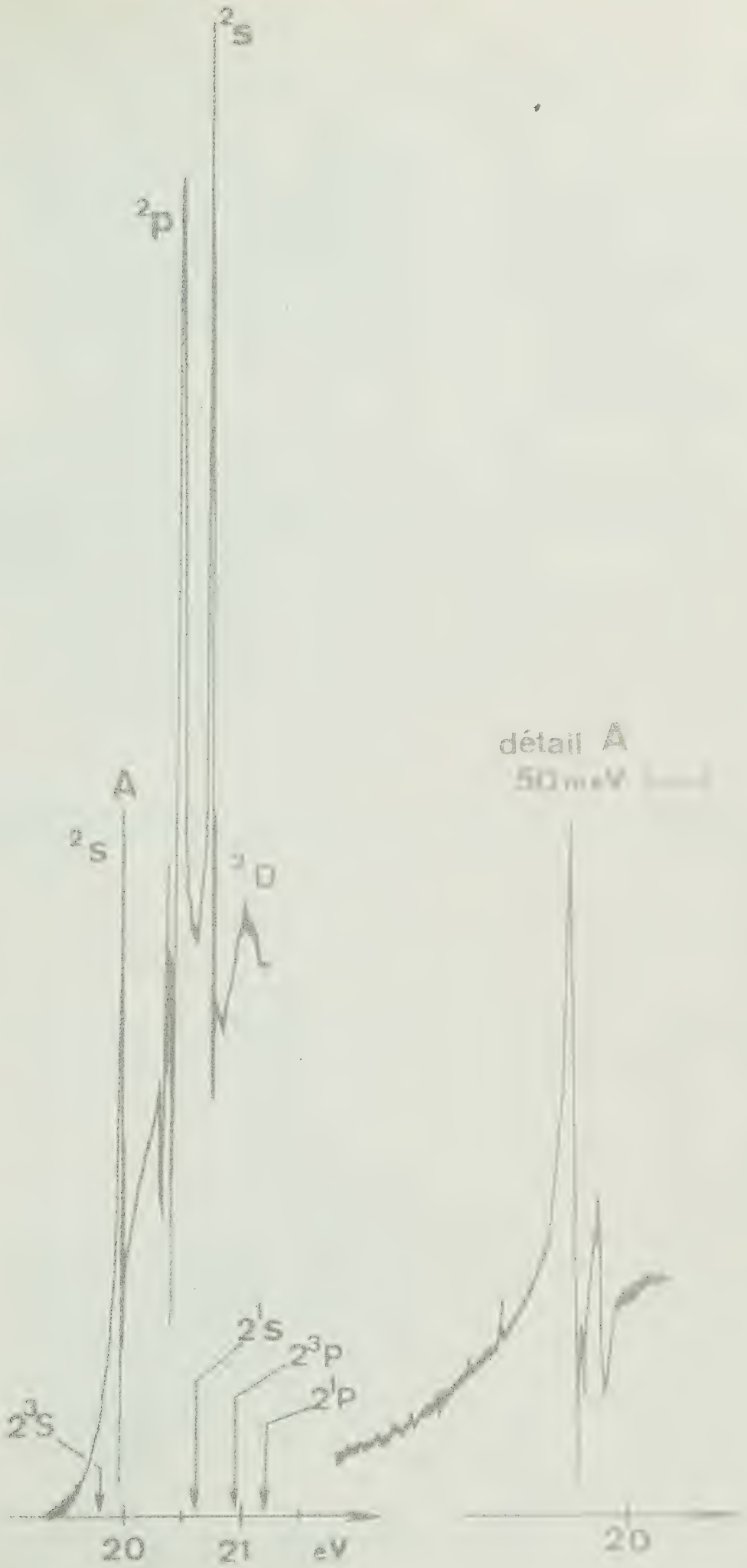


Fig IV.24

Fig IV.25

été mesurée par Ehrhardt et al [143, 144]. Ceci place les autres pics à 20,43, 20,72 et 21eV, énergies qui correspondent parfaitement aux énergies des autres résonances ^2P, ^2S virtuelle, ^2D, mesurées par ces auteurs ; mais dans ce cas, le premier pic de la courbe 1 est à 20,45eV ± 0,05 et non à 20,35eV, énergie observée par Pichanick et Simpson [147] et Dowell [148], et de plus les pics correspondant aux résonances de Feshbach n=3 sont décalées de 140meV par rapport aux énergies correspondantes mesurées par Andrick et al [152].

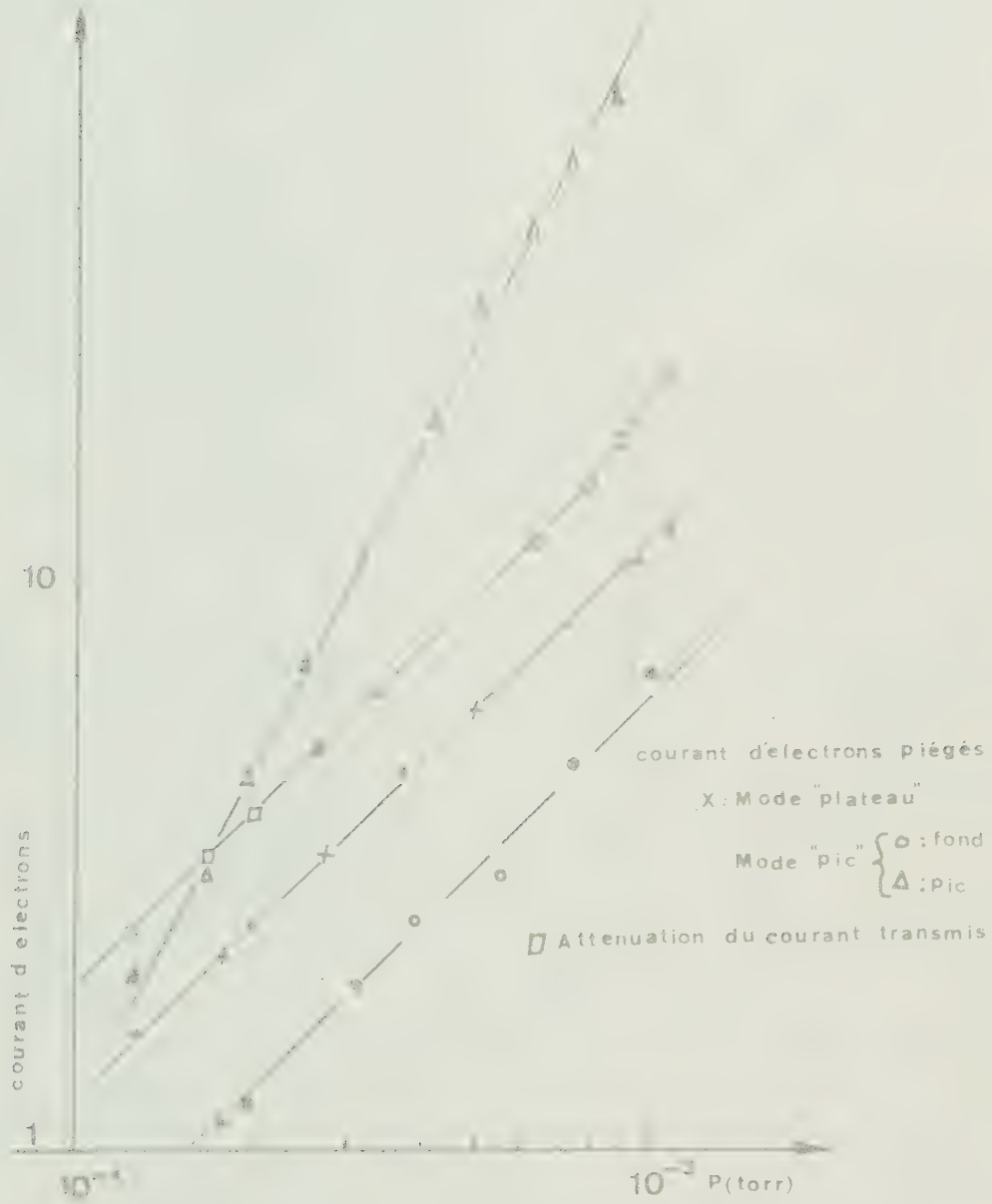
b) La fig. IV.25 représente la fonction d'excitation de l'état 2^1S obtenue dans notre groupe à l'aide de filtres électrostatiques, le système ayant une résolution de 25meV. Sur ce spectre très soigneusement calibré, on observe une structure résonnante dès le seuil (20,61eV) de l'état 2^1S, et non à 20,72eV comme observée par Ehrhardt [144].

Prenant cette énergie pour référence, les pics du spectre se trouvent alors à 19,84eV, 20,32 et 20,90eV le premier pic de la courbe A est à 20,34eV et de plus les résonances n=3 sont aux mêmes énergies que celles observées par Andrick [152]. Il nous semble que le deuxième étalonnage soit meilleur.

La seule étude entreprise jusqu'à maintenant et qui puisse nous aider à interpréter ce phénomène est une étude du comportement de ces pics avec la pression : la fig. IV.26 est une illustration de cette étude. Après avoir vérifié que l'atténuation du faisceau tranmis varie bien linéairement avec la pression, une variation de pression de deux ordres de grandeur a montré que :

a) Le signale correspondant au mode de collection du type "plateau" présente un comportement quadratique aux basses pressions mais devient rapidement linéaire dans la gamme de travail de la pression (10^{-4} - 10^{-3} Torr). Ceci concorde avec le modèle adopté : les électrons piégés diffusent et sont collectés, après plusieurs collisions élastiques ; après un nombre suffisant de collisions, ils sont tous collectés.

b) Le mode de collection "pic" présente une dépendance en pression plus complexe :



Variation des courants d'électrons piégés et transmis avec la pression

Fig. IV.28

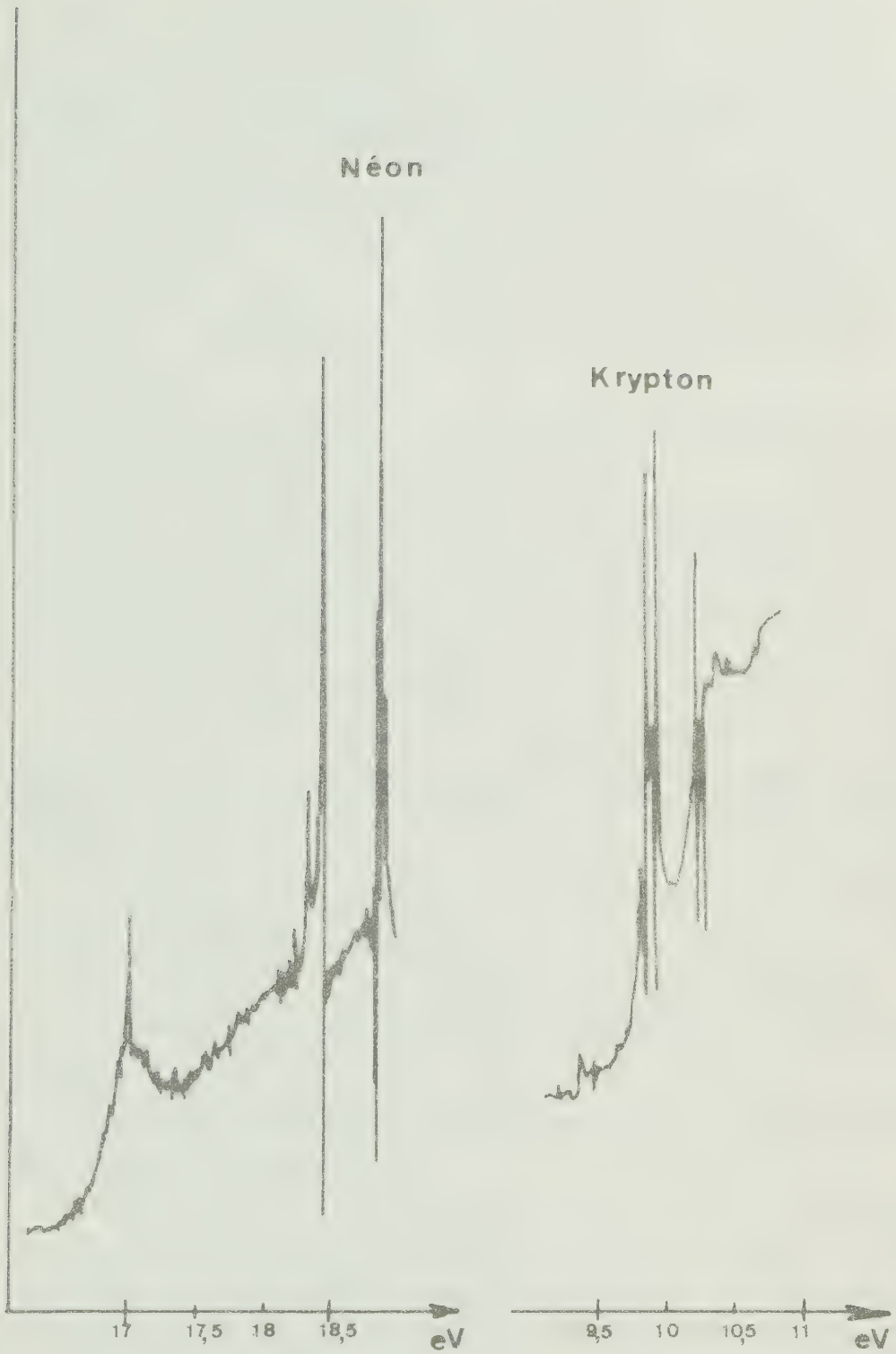


Fig.IV. 27

- le fond, lentement variable, montre une dépendance linéaire.

- les pics fins montrent toujours (excepté à très haute pression) une dépendance quadratique dans la gamme de pression pour laquelle le fond est linéaire.

Ce comportement quadratique des pics suggère un phénomène d'amplification dû à des processus de collisions multiples, au cours desquels entrent sans doute en jeu les atomes métastables d'hélium, atomes créés en grand nombre par le faisceau d'électrons total.

De toutes façons, il semble, et ceci est confirmé par la fonction d'excitation de l'état 2^1S de la fig. IV.25 qui laisse prévoir une deuxième structure à 50meV au-dessus du seuil, que ces structures ont une base physique ; en conséquence, les structures résonnantes n=2 de l'hélium sont beaucoup plus complexes que prévu. En particulier la résonance ^{3} à 19,84eV présente une structure de résonance double très caractéristique (Fig. IV.24 détail A) que l'on peut comparer aux profils de Fano (courbe I.7). Enfin, comme le montre la figure IV.27 ((a): Néon et (b): Krypton) des résultats identiques ont été obtenus sur d'autres gaz rares.

Une étude systématique de ces phénomènes est en cours en vue de pouvoir expliquer :

a) la très bonne résolution du canon à électrons.

b) le fonctionnement de la chambre dans ce mode de collection.

c) les processus physiques conduisant à la formation des structures observées.

V. CONCLUSION

Le spectromètre du type "RPD", réalisé dans notre équipe, permet d'obtenir des spectres d'électrons piégés, dont la résolution est de l'ordre de 100meV, ce qui représente une amélioration considérable par rapport aux systèmes existants.

Comme prévu, les spectres d'excitation au seuil de toutes les cibles étudiées dans ce travail sont caractérisées par :

- l'excitation d'états résonnants au seuil,
- l'excitation de transitions (optiquement interdites, nécessitant un changement de multiplicité ; en particulier lorsque l'état fondamental est un état singulet, les états triplets sont en général fortement excités.

D'autre part, une étude à profondeur de puits de potentiel croissante a révélé que, lorsqu'une résonance se manifeste dans un état, la contribution résonnante à la section efficace près du seuil est beaucoup plus importante que la contribution directe. Ces contributions résonnantes sont, d'autre part, plus fortes dans le cas d'excitation d'états triplets comme le montrent les cas des états $E\,^3\Sigma_g^+$ et $a''\,^1\Sigma_g^+$ de N_2, $b\,^3\Sigma^+$ et $B'\Sigma^+$ de CO, ainsi que d'ailleurs l'influence des résonances de Feshbach associées aux états n=3 de l'hélium dont la contribution aux sections efficaces d'excitation des états 2^3S et 2^3P est constructive, destructive dans le cas des états 2^1S et 2^1P comme l'a montré Heideman et al [142]. (Voir aussi CO fig. IV.11). Ces observations semblent indiquer que les états résonnants sont plus fortement couplés aux états triplets qu'aux états singulets, ce qui peut se comprendre en tenant

compte des couplages spin-spin entre électron excité et électron attaché.

D'un autre côté, dans le cas où l'expérience n'a pas décelé de résonances proches du seuil d'excitation, il semble que l'excitation non résonnante favorise les transitions singulet triplet (par exemple $X\,^1\Sigma_g^+ - B\,^3\Pi g$ de N_2, $X\,^1\Sigma^+ - a\,^3\Pi$ de CO, etc.). S'il en est ainsi, il est difficile d'expliquer pourquoi l'échange contribue plus fortement, au seuil, à l'excitation des transitions singulet-triplet qu'à celle des transitions singulet-singulet, si on ne tient pas compte de l'interaction spin-spin ; on sait que l'échange est un processus très important à basse énergie. Si on tient compte de l'interaction spin-spin, l'électron incident, qui entre en collision avec une cible dans son état fondamental singulet est préférentiellement couplé avec un électron atomique de spin opposé. De ce fait, après échange entre ces deux électrons, la cible est laissée préférentiellement dans un état excité dont la multiplicité est différente de celle de l'état fondamental.

Enfin, dans le cas des gaz rares, des conditions spéciales d'expériences semblent montrer un phénomène complexe d'amplification du signal aux énergies correspondant aux énergies de résonance, et ce, avec une résolution suffisante pour pouvoir observer des structures dans les résonances.

Dans la mesure où ces observations correspondent à des phénomènes physiques (ce qui est cours de vérification) la théorie de la portée effective peut, peut-être, expliquer ces structures : les 4 états n=2 de l'hélium ne sont pas dégénérés comme pour l'hydrogène atomique, mais restent très fortement couplés entre eux. La non-dégénérescence de ces états et leur couplage pourraient expliquer que l'infinité de résonances observées au-dessous du seuil dans H devienne un grand nombre de résonances réparties en-dessous du seuil et entre les 4 états n=2 dans l'hélium.

REFERENCES

Chapitre 1.

1. MOTT N.F., MASSEY H.S.W.- Theory of atomic collisions. Oxford. Clarendon Press 1965.

2. MASSEY H.S.W., BURHOP E.H.S.- Electronic and Ionic Impact Phenomena, vol. 1, Oxford, Clarendon Press 1969.

3. GELTMAN S., Topics in Atomic Collision Theory. Academic Press 1969.

4. WU T.Y., OHMURA T., Quantum theory of Scattering. Prentice Hall, 1962.

5. MOISEIWITCH B.L., SMITH S.J., - Rev. Mod. Phys. 40, n° 2, 238, 1968.

BELY O., VANREGEMORTER H., Ann. Rev. of Astronomy and Astrophysics, vol. 8, 329, 1970.

BURKE P.G., Adv. Phys. 14, 521, 1965.

SMITH K., Rep. Prog. Phys., 29, II, 373, 1966.

BURKE P.G., Adv. in At. and Mol. Phys., vol. 4, 173, Academic Press, 1968.

10. BARDSLEY J.N., MANDL F., Rep. Prog. in Phys. 31, 471. 1968.

11. BARAT M., Cours de 3e cycle Electronique Fac. Sciences Paris, 1970.

12. BURKE P.G., Atmmic and Molecular Collision. Harwell HL 67/402. 1967.

13. TEMKIN A., LANKIN J.C.- Phys. Rev., 121, 788, 1961.

14. OCHKUR V.I. - Soviet Phys. J.E.T.P. 18, 503, 1964.

15. BURKE P.G., ORMONDE S., WHITAKER W., - Phys. Rev. Lett., 17, 800, 1966.

16. BURKE P.G., COOPER J.W., ORMONDE S., - Phys. Rev. 183, 245 1969.

17. TAYLOR A.J., BURKE P.G., - Proc. Phys. Soc. 92, 336, 1967.

18. VO KY LAN - J. Phys. B 4, n° 5, 658, 1971.

19. FEAUTRIER N., VANREGEMORTER H., VO KY LAN, - J. Phys. B. 4, N° 5, 670, 1971.

20. FRIEDEL J.- Metallic Solid Solutions, ch. XIX, Benjamin (NY) 1963.

21. AFROSIMOV V.V., GORDEEV Y.S., PANOV M.N., FEDORENKO N.V., Soviet Phys. Tech. Phys. 9, pp. 1248, 1256, 1265, 1965.

22. EVERHARDT E., KESSEL G.C., - Phys. Rev. Lett. 14, 245, 1965.

23. BURGESS A., - Astrophysics, J. 141, 1588, 1965.

24. FANO U., - Phys. rev. 124, 1866, 1961.

25. HEISENBERG W., - Z. Phys. 120, 513 et 673, 1943.

26. SIEGERT A.J.F., - Phys. Rev. 56, 750, 1939.

27. HUMBLET J., Mém. Soc. Roy. Sci. Liège, 12, n° 4, 1952.

28. BREIT G., WIGNER E., Phys. Rev. 49, 519, 1936.

29. HENRY R.J., BURKE P.G., SINFAILAM A.L., Phys. Rev. 178, n° 1, 218, 1969.

30. SMITH K., CONNELY M.J., MORGAN L.A., Phys. Rev. 177, 196, 1968.

31. VO KY LAN, VAN REGEMORTER H., FEAUTRIER N., Abstract VII ICPEAC North Holland C°. Amsterdam 1971.

32. BURKE P.G., Proc. Phys. Soc. 82, 443, 1963.

33. Mc GOWAN J.W., WILLIAMS J.F., Gulf General Atomic Inc., San Diego, G A 8786, 1968.

34. GAILITIS M., DAMBURG R., Proc. Phys. Soc., 82, 192, 1963.

35. GAILITIS M., DAMBURG R., Sov. Phys. JETP 17, 1107, 1963.

36. CHAMBERLAIN G.E., SMITH S.J., HEDDLE D.W.O., Phys. Rev. Lett. 12, 647, 1964.

37. MASSEY H.S.W., MOISEIWITCH B.L., Proc. Roy. Soc. A 258, 147, 1960.

38. MARIOTT R., Proc. Phys. Soc. A 70, 288, 1957.

39. BLATT J.M., JACKSON J.D., Phys. Rev. 76, 18, 1949.

40. ROSS M., SHAW G., Ann. Phys. (N.Y.) 13, 147, 1961.

41. SEATON M.J., Proc. Phys. Soc., 77, 174, 1961.

42. BURKE P.G., Mc VICAR D.D., SMITH K., Proc. Phys. Soc. 83, 397, 1964, et 84, 749, 1964.

43. LANDAU L., LIFSHITZ E., Mécanique Quantique 35, 142. Ed. MIR Moscou, 1967.

44. KLEINPOPPEN H., RAIBLE V., Phys. Lett. 18, 24, 1965.

45. KAPUR P.L., PEIERLS R.S., Proc. Roy. Soc. A 116, 277, 1938.

46. HERZENBERG A., MANDL F., Proc. Roy. Soc. A 270, 48, 1962.

47. HERZENBERG A., MANDL F., Proc. Roy. Soc. A 274, 253, 1963.

48. HERZENBERG A., KWOK K.L., MANDL F., Proc. Phys. Soc. 84, 345, 1964.

49. HERZENBERG A., KWOK K.L., MANDL F., Proc. Phys. Soc. 84, 477, 1964.

50. KWOK K.L., MANDL F., Proc. Phys. Soc. 86, 501, 1965.

51. BERRY R.S., J. Chem. Phys. 45, 1228, 1966.

52. BARDSLEY J.N., Chem. Phys. Lett. 1, 229, 1967.

53. BARDSLEY J.N., HERZENBERG A., MANDL F., Proc. Phys. Soc., 89, 305. 1966.

54. BARDSLEY J.N., HERZENBERG A., MANDL F., Proc. Phys. Soc. 89, 321, 1966.

55. BURKE P.G., - J. Phys. B. 1, 586, 1968.

56. ELIEZER I., TAYLOR H.S., WILLIAMS J.K., - J. Chem. Phys. 47, 2165, 1967.

57. CHEN J.C.Y., - J. Chem. Phys. 40, 3507, et 3513, 1964.

58. BONESS M.J.W., HASTED J.B., - Phys. Lett. 21, 526, 1966.

59. BONESS M.J.W., LARKIN I.W., HASTED J.B., MOORE L., - Chem. Phys. Lett. 1, 292, 1967.

60. O'MALLEY T.F., - Phys. Rev., 150, 14, 1966.

61. O'MALLEY T.F., - Phys. Rev., 155, 59, 1967.

62. CHEN J.C.Y., - Phys. Rev. 156, 12, 1967.

63. HERZENBERG A., Phys. Rev. 160, 80, 1967.

64. BARDSLEY J.N., HERZENBERG A., MANDL F., - Proc. Phys. Soc., 89, 321, 1966.

Chapitre II.

65. RAMSAUER C. - Ann. Phys. Lpz. 64, 513, 1921.

66. BETHE H.A., - Rev. Mod. Phys. 9, 140, 1937.

67. KUYATT C.E., SIMPSON J.A., MIELCZAREK S.R., - Phys. Rev. 138, A 385, 1965.

68. LEITHAUSER E., - Ann. Phys. Lpz., 15, 283, 1904.

69. RAMSAUER E., - Ann. Phys. Lpz., 66, 546, 1921.

70. RAMSAUER E., - Ann. Phys. Lpz., 72, 345, 1923.

71. GOLDEN D.E., BANDEL H.W., - Phys. Rev. Lett. 14, 1010, 1965.

72. FONER S.N., NALL B.H., - Phys. Rev., 122, 512, 1961.

73. HUGHES A.L., ROJANSKY V., - Phys. Rev., 34, 284, 1929.

74. CLARKE E.M., - Thèse, Université de Laval, Quebec, 1955.

75. MARMET P., KERWIN L., - Can. J. Phys., 38, 787, 1960.

76. PURCELL E.M., - Phys. Rev., 54, 818, 1938.

77. SIMPSON J.A., - Rev. Sci. Ins., 39, 1752, 1964.

78. FOX R.E., HICKAM W.H., GROVE D.J., KJELDAAS T., -Rev. Sci. Ins., 26, 1011, 1955.

79. STAMATOVIC A., SCHULZ G.J., - Rev. Sci. Ins., 41, N° 3, 423, 1970.

80. SANCHE L., SCHULZ G.J., - Phys. Rev. Lett., 26, n° 16, 943, 1971.

81. WIEN W., - Verh. Dtsch. Phys. ges., 16, 165, 1897.

82. BOERSCH H., GEIGER J., HELLWIG H., - Phys. Lett., 3, 64, 1962.

83. BOERSCH H., GEIGER J., STICKEL W., - Z. Phys., 180, 415, 1964.

84. HERZOG R., - Z. Phys., 89, 447, 1934.

85. STAMATOVIC A., SCHULTZ G.J., Rev., Sci. Ins., 39, 1752, 1968.

86. COMPTON R.N., HUEBNER R.H., REINHARDT P.W., CHRISTOPHOROU L.G. J. Chem. Phys., 48, 901, 1968.

87. BRION C.E., THOMAS G.E., - Inst. J. Mass. Spectry. Ion. Phys. 1, 25, 1968.

88. SCHULTZ G.J., - Phys. Rev., 112, 150, 1958.

89. BRONGERSMA H.H., OOSTERHOFF L.J., - Chem. Phys. Lett., 1, 169, 1967.

90. DOWELL J.T., SHARP T.E., - J. Chem. Phys., 47, 5068, 1967.

Chapitre III.

91. HARTWIG D.H., ULMER K., - Z. Phys., 73, 294, 1963.

92. MARMET P., - Can. J. Phys., 42, 2102, 1964.

93. LINDSEY P.A., - Advance in electronics and electron optics vol. XIII, p. 207, 1960 (Acad. Press inc).

94. SIMPSON J.A., KUYATT C.E., - J. App. Phys., 37, n°10, 3805; 1966.

95. GORDON S.M., HAARHOFF P.C., KRIGE G.J., - Int. J. Mass. Spec. Ion. Phys., 3, 13; 1969.

96. ANDERSON N., EGGLETON P., KEESING R., - Rev. Sci. Ins. 38, 924, 1967.

Chapitre IV.

97. LASSETTRE E.N., - Can. J. Phys., 47, 1733, 1969.

98. DILLON M.A., ROSS K.J., LASSETTRE E.N., SKERBELE A., - J. Chem. Phys. 48, 5066, 1968.

99. KUPPERMAN A., RICE J.K., TRAJMAR S., - J. Chem. Phys. 72, 3894, 1968.

100. GEIGER J., SCHRÖDER B., - J. Chem. Phys., 50, 7, 1969.

101. SCHULZ G.J., - Phys. Rev., 116, 1141; 1959.

102. BENESH W., VANDERSLICE J.T., TILFORD S.G., WILKINSON P.G., Astrophys.J., 142, 1227, 1965.

103. BENESH W., - Astrophys. J., 143, 236, 1966.

104. MULLIKEN R.S., - The threshold of Space, Ed. M. Zélikoff N.Y., Pergamon, p. 169, 1957.

105. HALL R.I., MAZEAU J., REINHARDT J., - Acad. Sc. Paris, 266, 774, 1968.

106. IHMOF R.E., READ F.H., J. Phys. B 4 N° 8, 1063, 1971.

107. CAIRO G., REINECKE L.H., - Abh. Braunschw. Wiss. Ges., 1,8 1949.

108. GAYDON A.G., - Dissociation energies, London, Chapman and Hall 1953.

109. CAROLL P.K., - J. Chem. Phys. 37, 805, 1962.

110. MULLIKEN R.S., - J. Chem. Phys. 37, 809, 1962.

111. GILMORE F.R., - J.Q.R.S.T. 5, 369. 1965.

112. ANKETELL J., NICHOLLS R.W., - Repts. Prog. Phys., 33 269, 1970.

113. HEIDEMAN H.G.M., KUYATT C.E., CHAMBERLAIN G.E., - J. Chem. Phys. 44, 355, 1966.

CO 114. SILVERMAN S.M., LASSETTRE E.N., J. Chem. Phys. 40, 1256, 1964.

115. SKERBELE A., DILLON M.A., LASSETTRE E.N., J. Chem. Phys. 46 4162, 1967.

116. LASSETTRE E.N., SKERBELE A., DILLON M.A., ROSS K.J. - J. Chem. Phys. 48, 5066, 1968.

117. TRAJMAR S., WILLIAMS W., CARTWRIGHT D.C., - Abs. of the VII ICPEAC., p. 1066, North Holland Pub., Amsterdam 1971.

118. SANCHE L., PAVLOVIC Z., BONESS M.J.W., SCHULZ G.J., - Abs. of the VII, ICPEAC., p. 350, North Holland Pub., Amsterdam, 1971.

119. SWANSON N., COOPER J.W., KUYATT C.E., - Abs. of the VII ICPEAC, p. 344, North Holland Pub., Amsterdam 1971.

120. COMER J., READ F.H., - Abs. of the VII ICPEAC, p. 342. North Holland Pub., Amsterdam, 1971.

121. REMPT R.D., - Phys. Rev. Lett., 22, 1034, 1969.

122. BRION C.E., OLSEN A.R., - J. Chem. Phys., 52, nº 4, 2163, 1970.

123. RAPP D., BRIGLIA D.D., - J. Chem. Phys., 43, 1480, 1965.

124. CHANTRY P.J., - Phys. Rev., 172, 125, 1968.

125. STAMATOVIC A., SCHULZ G.J., - J. Chem. Phys., 53, 2663, 1970.

126. MAZEAU J., JOYEZ G., (à paraitre).

H_2 127. KUYATT C.E., MIELCZAREK S.R., SIMPSON J.A., - Phys. Rev. Lett., 14, 293, 1964.

128. HEIDMAN H.G.M., KUYATT C.E., CHAMBERLAIN G.E., - J. Chem. Phys., 44, 440, 1966.

129. DIEKE G.H., - J. Mol. Spectry., 2, 494, 1958.

130. ROTHENBERG S., DAVIDSON E.R., - J. Chem. Phys., 45, 2560, 1966.

131. HERZBERG G., - Spectra of diatomic Molecules, D. Van Nostrand inc., N.Y., 1950.

132. KHARE S.P., Phys. Rev. 157, 107, 1967.

133. COOLIDGE A.S., JAMES H.H., PRESENT R.D., - J. Chem. Phys., 4, 193, 1936.

134. GOLDEN D.E., BANDEL H.W., - Phys. Rev. Lett. 14, 1010, 1965.

135. KUYATT C.E., SIMPSON J.A., MIELCZAREK S.R., - J. Chem. Phys. 44, 437, 1966.

136. MENENDEZ M.G., HOLT H.K.,-J.Chem. Phys. 45, 2743, 1966.

137. WEINGARTSHOFER A., EHRHARDT H., HERMANN V., LINDER F., - Phys. Rev. A, 2, 294, 1970.

138. COMER J., READ F.H.,- J. Phys. B, 4, N° 3, 368, 1971.

He 139. HALL R.I., JOYEZ G., MAZEAU J., REINHARDT J., SCHERMANN C.,- C.R. Acad. Sci. Paris, 272, 743, 1971.

140. BRONGERSMA H.H., BOERBOOM A.J.H., KISTEMAKER J., - Physica 44, 449, 1969.

141. BRION C.E., OLSEN L.A.R., J. Phys. B, 3, 1020, 1970.

142. CHAMBERLAIN G.E., HEIDEMAN H.G.M., - Phys. Rev., 155, 66, 1967.

143. EHRHARDT H., WILLMANN K., - Z. Phys., 203, 1, 1967.

144. EHRHARDT H., LANGHANS L., LINDER F.- Z.Phys. 214, 179, 1968.

145. SCHULZ G.J., - Phys. Rev. Lett. 10, 104, 1963.

146. KUYATT C.E., SIMPSON J.A., MIELCZAREK S.R., - Phys. Rev. A, 138, 385, 1965.

147. PICHANICK F.M.J., SIMPSON JA., - Phys. Rev. 168, 64, 1968.

148. DOWELL J.T., - Thèse, Univ. de Californie, 1965, Radiation Laboratory Report, n° UCRL 14450.

149. DUNNING F.B., SMITH A.C.H., - J. Phys. B, 3, 162, 1970.

150. CERMAK V., - J. Chem. Phys., 44, 3774, 1966.

151. HOLT H.K., KROTKOV R., - Phys. Rev. 144, 82, 1966.

152. ANDRICK D., EHRHARDT H., EYB M., - Z. Phys. 214, 388, 1968.

LISTE DE NOS PUBLICATIONS

1. Excitation de la molécule d'Azote par un faisceau d'électrons dans la gamme d'énergie 1-12eV.
   C.R. Acad. Sc. Paris, 266, p. 774, 1968.

2. Threshold excitation of H_2 and D_2 by electron impact.
   Phys. Lett. 30A, n° 7, 427, 1969.

3. Resonances in electron impact excitation of H_2 by a trapped electron method.
   Phys. Lett. 31A, N° 3, 141, 1970.

4. Electron impact threshold excitation of N_2 by the trapped électron method J. Phys. B, 3, 991, 1970.

5. Excitation des niveaux n=2 de l'helium par des electrons de faible energie (30-50eV) : repartition angulaire des électrons diffusés.
   C.R. Acad. Sc. Paris, 272, 743, 1971.

6. Resonance Phenomena in the low energy electron impact excitation of helium by a trapped electron method.
   J. Phys. B, 4, L 57, 1971.

7. Near threshold electron impact excitation functions for the n=2 states of helium by the trapped electron method.
   J. Phys. B, 5, 1, 1972.

8. The 10.04eV electron-carbon monoxide resonance.
   En préparation pour J. Phys. B.

9. Absolute differential excitation cross sections of the n=2 states of helium at 29.2, 39.2 and 48.2eV.
   En préparation. J. Phys. B.

TABLE DES MATIERES

Introduction.

Chapitre I . Rappels des théories de diffusion d'électrons de basse énergie par des systèmes atomiques ou moléculaires.

A. Diffusion inélastique d'électrons lents par des atomes d'hydrogène.

1. Introduction
2. Système d'équations couplées
3. Approximation à un état
4. Effets d'échange et de polarisation
5. Diffusion inélastique
   5.1. Approximation à deux états
   5.2. Couplages faibles
   5.3. Couplages forts

B. Phénomènes de résonance.

1. Introduction
2. Observations expérimentales
3. Autoionisation et résonance
4. Classification des résonances
5. Approximation du couplage "serré" et résonance
   5.1. Formalisme de Feshbach
   5.2. Propriétés analytiques de la matrice S
   5.3. Prédictions sur la position et la largeur d'une résonance
   5.4. Résultats

Théorie de la portée effective 44

Théorie de Kapur-Peierls 49

Résonances dans la diffusion électrons-molécules 49

Conclusion 54

Chapitre II. Revue des méthodes de production et d'analyse d'électrons de faible énergie 56

Introduction 56

Méthodes de production de faisceaux mono-énergétiques 58

Méthodes d'analyse d'électrons de basse énergie 62

Chapitre III. Appareillage 68

1. Principe de la méthode expérimentale 68
2. Dispositif expérimental 69
3. Vide 70
4. Champ magnétique 70
5. Canon à électron 73
   5.1. Description, réalisation, fonctionnement 73
   5.2. Facteurs de détérioration de la résolution du faisceau électronique 79
      5.2.1. Charge d'espace 82
      5.2.2. Alignement du champ magnétique 84
      5.2.3. Energie radiale des électrons 87
Chambre de collision 90
   6.1. Description et réalisation 90
   6.2. Modes d'utilisation 97
      6.2.1. Spectres aux seuils 99
      6.2.2. Spectres à grande profondeur de puits de potentiel
      6.2.3. Evolution des spectres d'électrons piégés en fonction de la profondeur du puits 80

6.3. Modes de collection.
7. Collecteur d'électrons du faisceau
8. Techniques de contrôle et de mesure
9. Etalonnage en énergie d'un spectre

Chapitre IV. Résultats et discussion.

1. Azote
1.1. Introduction
1.2. Spectre au seuil
1.3. Structure entre 9,6eV et 11,6eV
1.4. Structure dans la région 11,86 - 12,45eV
2. Oxyde de carbone
2.1. Spectre au seuil
2.2. Structures entre 9,5 et 10,2eV
2.2.1. Attachement dissociatif
2.2.2. Structure à 10eV.
2.2.3. Etude de la résonance à 10,04 eV à l'aide de filtres électrostatique
1. Canal élastique 100
2. Spectres de perte d'énergie 100
3. Fonctions d'excitation 101
2.2.4. Conclusion. 103
3. Hydrogène moléculaire et Deuterium 104
3.1. Excitation au seuil 106
3.2. Résonances dans H_2 dans la région 11-13eV 107
4. Helium 111
4.1. Excitation au seuil
4.2. Section efficace inélastique totale 114
4.3. Evolution des spectres avec la profondeur du puits : fonctions d'excitation des états n=2. 115

5. Phénomène d'amplification de résonances
6. Conclusions

Références

Liste des publications

Table des matières

Académie de Paris

UNIVERSITE de PARIS VI
11, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT ES SCIENCES

THESE DE : SCIENCES PHYSIQUES

NOM REINHARDT

Prénoms : JEAN

né le 5/5 1935 à STRASBOURG Dépt : BAS-RHIN

1ère THESE : Diffusion inélastique d'electrons de basse énergie (0-50 ev) par quelques atomes et molécules

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

Vu et Approuvé

PARIS, le 29 fevrier 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI